

Organische Chemie

**Metallkomplexe mit Oligonitrilen**  
**Synthese und Anwendungen**

Inaugural-Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften  
im Fachbereich Chemie und Pharmazie  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von  
**Jan Kurt Eberhardt**  
aus Oldenburg

Dekan:	Prof. Dr. J. Leker
Erster Gutachter:	Prof. Dr. E.-U. Würthwein
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. H. J. Schäfer
Tag der mündlichen Prüfungen:	27.01., 29.01., 31.01.2003
Tag der Promotion:	31.01.2003

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in der Zeit von September 1999 bis August 2002 im Organisch-Chemischen Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster durchgeführt.

Herrn Professor Dr. Ernst-Ulrich Würthwein danke ich sehr herzlich für seine uneingeschränkte Unterstützung und die engagierte Betreuung dieser Arbeit.



*Die Wissenschaft fängt eigentlich erst da an  
interessant zu werden, wo sie aufhört.*

Justus von Liebig

*Meiner Familie*



---

# Inhaltsverzeichnis

<b>A</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>B</b>	<b>Quantenmechanische Berechnungen</b> .....	<b>4</b>
<b>B.1</b>	<b>Allgemeine Überlegungen</b> .....	<b>4</b>
<b>B.2</b>	<b>Komplexierungsgleichgewichte mit Palladiumchlorid</b> .....	<b>6</b>
B.2.1	Einführung.....	6
B.2.2	Auswertung.....	6
<b>B.3</b>	<b>Modellrechnungen zu <i>N</i>-Acylamidin-Palladium-Komplexen</b> .....	<b>9</b>
B.3.1	Einführung.....	9
B.3.2	Mono(amidin)palladium-Komplexe.....	10
B.3.3	Bis(amidin)palladium-Komplexe.....	13
B.3.4	Vergleich von berechneten und experimentellen Strukturen .....	17
<b>C</b>	<b>Allgemeiner Teil</b> .....	<b>21</b>
<b>C.1</b>	<b>Ligandensynthese</b> .....	<b>21</b>
C.1.1	<i>N</i> -Acylamide ( <b>1</b> ).....	21
C.1.1.1	Einführung.....	21
C.1.1.2	Darstellung .....	21
C.1.1.3	Spektroskopische Eigenschaften .....	23
C.1.2	Oligonitrile und Oligocyanamide .....	26
C.1.2.1	Einführung.....	26
C.1.3	Phenylsubstituierte Oligonitrile.....	27
C.1.3.1	Triphenyl-Oxadiaziniumsalz ( <b>7</b> ) .....	27
C.1.3.2	Hexatriene .....	28
C.1.3.3	Octatetraene.....	29
C.1.3.4	1-Oxa-2,4,6,8-tetraphenyl-3,5,7,9-tetraaza-1,3,5,7,9-decapentaen <b>11</b> ....	34
C.1.4	Oligocyanamide.....	35
C.1.4.1	Einführung.....	35
C.1.4.2	Aminosubstituierte Oxadiaziniumsalze.....	35
C.1.4.3	Hexatriene .....	36
C.1.4.4	Octatetraene.....	37

C.1.4.5	Octatetraen <b>22</b> und Dihydrotriazin <b>23</b> .....	38
<b>C.2</b>	<b>Komplexsynthese</b> .....	<b>45</b>
C.2.1	Komplexe mit sekundären <i>N</i> -Acylamidinen .....	45
C.2.1.1	Literaturüberblick .....	45
C.2.1.2	Vorbemerkung zu den Palladiumkomplexen.....	46
C.2.1.3	Palladiumkomplex <b>C1</b> .....	47
C.2.1.4	Palladiumkomplex <b>C2</b> .....	53
C.2.1.5	Palladiumkomplex <b>C3</b> .....	55
C.2.1.6	Nickelkomplex <b>C4</b> .....	56
C.2.1.7	Kupferkomplex <b>C5</b> .....	61
C.2.1.8	Kupferkomplex <b>C6</b> .....	66
C.2.2	Komplexe mit Oligonitrilen .....	78
C.2.2.1	Einführung und Literaturüberblick .....	78
C.2.2.2	Umsetzung von 1-Oxa-3,5-diazahexatrien <b>16</b> mit Palladiumchlorid ....	79
C.2.2.3	2,4,6,8,8-Pentakis(dimethylamino)-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7- octatetraen-palladium(II)-chlorid ( <b>C9</b> ) .....	84
C.2.2.4	2,4,8,8-Tetrakis(dimethylamino)-6-phenyl-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7- octatetraen-palladium(II)-chlorid ( <b>C10</b> ) .....	89
C.2.2.5	2,8,8-Tris(dimethylamino)-4,6-diphenyl-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7- octatetraen-palladium(II)-chlorid ( <b>C11</b> ) .....	93
C.2.2.6	8,8-Bis(dimethylamino)-2,4,6-diphenyl-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7- octatetraen-palladium(II)-chlorid ( <b>C12</b> ) .....	96
C.2.2.7	10-(1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yliden)-1-oxa-2,4,6,8- tetraphenyl-3,5,7,9-tetraaza-1,3,5,7,9-decapentaen-palladium(II)- chlorid ( <b>C13</b> ).....	104
C.2.2.8	Weitere Komplexsynthesen und Zwischenfazit .....	108
<b>D</b>	<b>Katalyse</b> .....	<b>112</b>
<b>D.1</b>	<b>Einführung</b> .....	<b>112</b>
<b>D.2</b>	<b>Catechol-Oxidationsreaktionen</b> .....	<b>112</b>
D.2.1	Vorbemerkung .....	112
D.2.2	Kupfer in biologischen Systemen .....	113
D.2.3	Catecholaseaktivität von Kupferkomplexen .....	116
D.2.4	Untersuchungen zur komplexkatalysierten Oxidation von Catecholen.....	117



---

D.2.4.1	Auswahl des Substrats.....	117
D.2.4.2	Modellkomplexe.....	118
D.2.4.3	Aktivitätsmessungen .....	119
D.2.4.4	Catechol-Oxidationsaktivität von <b>C5</b> und <b>C6</b> .....	123
<b>D.3</b>	<b>Polymerisationsreaktionen .....</b>	<b>127</b>
D.3.1	Einführung.....	127
D.3.1.1	Die <i>Ziegler-Natta</i> -Katalyse .....	127
D.3.1.2	Polymerisationskatalyse durch Metallocene .....	128
D.3.1.3	Katalyse durch Diimin-Komplexe.....	129
D.3.2	Polymerisationsexperimente.....	131
D.3.2.1	Polymerisation von Ethen .....	131
D.3.2.2	Ergebnisse der Polymerisationsversuche .....	131
<b>D.4</b>	<b>Kupplungsreaktionen.....</b>	<b>133</b>
D.4.1	Die <i>Heck</i> -Kupplung .....	133
D.4.1.1	Literaturübersicht .....	133
D.4.1.2	Ergebnisse zur Katalyse der <i>Heck</i> -Reaktion .....	137
D.4.2	Die <i>Suzuki</i> -Kupplung.....	142
D.4.2.1	Literaturübersicht .....	142
D.4.2.2	Ergebnisse zur Katalyse der <i>Suzuki</i> -Reaktion .....	147
<b>E</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>156</b>
<b>F</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>165</b>
<b>F.1</b>	<b>Allgemeines .....</b>	<b>165</b>
F.1.1	Allgemeine Verfahren .....	165
F.1.2	Abkürzungsverzeichnis .....	168
<b>F.2</b>	<b>Synthese von <i>N</i>-Acyl-<i>N'</i>-alkylamidinen (2).....</b>	<b>169</b>
F.2.1	<i>N</i> -Alkylamidine ( <b>5</b> ) und <i>N,N</i> -Dialkylamidine ( <b>32</b> ) .....	169
F.2.1.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift A .....	169
F.2.1.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift B .....	169
F.2.1.3	<i>N-n</i> -Propylbenzamidin ( <b>5a</b> ).....	170
F.2.1.4	<i>N-n</i> -Butylbenzamidin ( <b>5b</b> ) .....	171
F.2.1.5	<i>N-tert.</i> -Butylbenzamidin ( <b>5c</b> ) .....	171

F.2.1.6	<i>N,N</i> -Diethyl-4-methylbenzamidin ( <b>32a</b> ).....	172
F.2.1.7	<i>N,N</i> -Diethyl-4-methoxybenzamidin ( <b>32b</b> ).....	173
F.2.1.8	1-Benzimidoyl-morpholin ( <b>32c</b> ).....	174
F.2.2	Acylierung der <i>N</i> -Alkylamidine ( <b>5</b> ).....	175
F.2.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift A.....	175
F.2.2.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift B.....	175
F.2.2.3	<i>N</i> -Pivaloyl- <i>N'</i> - <i>n</i> -propylbenzamidin ( <b>2a</b> ).....	175
F.2.2.4	<i>N</i> -(4-Methylbenzoyl)- <i>N'</i> - <i>n</i> -propylbenzamidin ( <b>2b</b> ).....	176
F.2.2.5	<i>N</i> -Pivaloyl- <i>N'</i> - <i>n</i> -butylbenzamidin ( <b>2c</b> ).....	177
F.2.2.6	<i>N</i> -Benzoyl- <i>N'</i> - <i>n</i> -butylbenzamidin ( <b>2d</b> ).....	178
F.2.2.7	<i>N</i> -Pivaloyl- <i>N'</i> - <i>tert.</i> -butylbenzamidin ( <b>2e</b> ).....	179
F.2.2.8	<i>N</i> -(4-Methylbenzoyl)- <i>N'</i> - <i>tert.</i> -butylbenzamidin ( <b>2f</b> ).....	180
<b>F.3</b>	<b>Synthese von Oxadiaziniumsalzen .....</b>	<b>181</b>
F.3.1	2,4,6-Triphenyl-1-oxa-3,5-diazinium-pentachlorostannat ( <b>7</b> ).....	181
F.3.2	2-Dimethylamino-4,6-diphenyl-1-oxa-3,5-diazinium-pentachlorostannat ( <b>13</b> ) .	181
F.3.3	2,4-Bis(dimethylamino)-6-phenyl-1-oxa-3,5-diazinium-pentachlorostannat ( <b>14</b> ).....	182
F.3.4	2,4,6-Tris(dimethylamino)-1-oxa-3,5-diazinium-chlorid ( <b>15</b> ) .....	182
<b>F.4</b>	<b>Phenylsubstituierte Oligonitrile.....</b>	<b>182</b>
F.4.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift A.....	182
F.4.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift B.....	183
F.4.3	1-Oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatriene .....	183
F.4.3.1	6-Diethylamino-2,4,6-triphenyl-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien ( <b>8a</b> )	183
F.4.3.2	6-Pyrrolidino-2,4,6-triphenyl-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien ( <b>8b</b> )....	184
F.4.3.3	6-Morpholino-2,4,6-triphenyl-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien ( <b>8c</b> ) ...	185
F.4.3.4	6-Piperidino-2,4,6-triphenyl-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien ( <b>8d</b> ) .....	186
F.4.3.5	6-Cyclohexylamino-2,4,6-triphenyl-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien ( <b>8e</b> ).....	187
F.4.4	1-Oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraene .....	188
F.4.4.1	8-Pyrrolidino-2,4,6,8-tetraphenyl-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octa- tetraen ( <b>9a</b> ).....	188
F.4.4.2	8-Morpholino-2,4,6,8-tetraphenyl-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octa- tetraen ( <b>9b</b> ).....	189

F.4.4.3	8-Diethylamino-2,4,6-triphenyl-8-( <i>p</i> -tolyl)-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen ( <b>9c</b> ).....	190
F.4.4.4	8-Diethylamino-8-( <i>p</i> -methoxyphenyl)-2,4,6-triphenyl-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen ( <b>9d</b> ).....	191
F.4.5	1-Oxa-2,4,6,8-tetraphenyl-3,5,7,9-tetraaza-1,3,5,7,9-decapentaen <b>11</b> .....	193
F.4.5.1	(1 <i>R</i> )-Fenchonoxim ( <b>33</b> ).....	193
F.4.5.2	(1 <i>R</i> )-Fenchonnitrimin ( <b>12</b> ).....	193
F.4.5.3	<i>N,N</i> -(1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yliden)-benzamidin ( <b>6</b> ).....	194
F.4.5.4	10-(1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yliden)-1-oxa-2,4,6,8-tetraphenyl-3,5,7,9-tetraaza-1,3,5,7,9-decapentaen ( <b>11</b> ).....	194
<b>F.5</b>	<b>Oligocyanamide</b> .....	<b>196</b>
F.5.1	1,3,5-Hexatrien.....	196
F.5.1.1	6-Diethylamino-2,4,6-tris(dimethylamino)-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien ( <b>16</b> ).....	196
F.5.2	1,3,5,7-Octatetraene.....	197
F.5.2.1	8,8-Bis(dimethylamino)-2,4,6-triphenyl-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen ( <b>21</b> ).....	197
F.5.2.2	2,8,8-Tris(dimethylamino)-4,6-diphenyl-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen ( <b>20</b> ).....	198
F.5.2.3	2,4,8,8-Tetrakis(dimethylamino)-6-phenyl-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen ( <b>19</b> ).....	200
F.5.2.4	2,4,6,8,8-Pentakis(dimethylamino)-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen ( <b>18</b> ).....	201
F.5.3	Synthese eines Fenchyl-substituierten Octatetraens.....	202
F.5.3.1	8-(1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yliden)-1-oxa-2-dimethylamino-4,6-diphenyl-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen ( <b>22</b> ).....	202
F.5.3.2	2-(1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-4,6-diphenyl-1,2-dihydro-[1,3,5]triazin ( <b>23</b> ).....	204
F.5.3.3	1-Benzyl-4-(1,3,3-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-2,6-diphenyl-1,4-dihydro-[1,3,5]triazin ( <b>24</b> ).....	205
<b>F.6</b>	<b>Metallkomplexe</b> .....	<b>206</b>
F.6.1	Bis( <i>N</i> -pivaloyl- <i>N'</i> - <i>n</i> -butylbenzamidin)palladium(II)-chlorid ( <b>C1</b> ).....	206
F.6.2	Bis( <i>N</i> -pivaloyl- <i>N'</i> - <i>n</i> -propylbenzamidin)palladium(II)-chlorid ( <b>C2</b> ).....	208
F.6.3	Bis( <i>N</i> -(4-methylbenzoyl)- <i>N'</i> - <i>n</i> -propylbenzamidin)palladium(II)-chlorid ( <b>C3</b> )..	209

F.6.4	Bis( <i>N</i> -pivaloyl- <i>N'</i> - <i>n</i> -propylbenzamidin)nickel(II)-perchlorat-dihydrat ( <b>C4</b> ).....	210
F.6.5	Bis(bis( <i>N</i> -pivaloyl- <i>N'</i> - <i>n</i> -propylbenzamidin))kupfer(II)-hexafluorophosphat-monohydrat ( <b>C5</b> ).....	211
F.6.6	<i>N</i> -Pivaloylbenzamidin-kupfer(II)-hexafluorophosphat-hydroxid-Tetramer ( <b>C6</b> ).....	212
F.6.7	2-Diethylamino-4,6-bis(dimethylamino)-1-oxa-3,5-diazinium-trichloropalladat ( <b>C7</b> ) und Bis(dimethylamino)palladium(II)-chlorid ( <b>C8</b> ).....	214
F.6.8	2,4,6,8,8-Pentakis(dimethylamino)-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen-palladium(II)-chlorid ( <b>C9</b> ).....	215
F.6.9	2,4,8,8-Tetrakis(dimethylamino)-6-phenyl-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen-palladium(II)-chlorid ( <b>C10</b> ).....	216
F.6.10	2,8,8-Tris(dimethylamino)-4,6-diphenyl-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen-palladium(II)-chlorid ( <b>C11</b> ).....	218
F.6.11	8,8-Bis(dimethylamino)-2,4,6-diphenyl-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen-palladium(II)-chlorid ( <b>C12</b> ).....	219
F.6.12	10-(1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yliden)-1-oxa-2,4,6,8-tetraphenyl-3,5,7,9-tetraaza-1,3,5,7,9-decapentaen-palladium(II)-chlorid ( <b>C13</b> ).....	220
<b>F.7</b>	<b>Katalyse</b> .....	<b>221</b>
F.7.1	Polymerisationsreaktionen.....	221
F.7.1.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift.....	221
F.7.2	Catechol-Oxidationsreaktion.....	222
F.7.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift.....	222
F.7.3	Die <i>Heck</i> -Kupplung.....	223
F.7.3.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift.....	223
F.7.4	Die <i>Suzuki</i> -Kupplung.....	223
F.7.4.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift.....	223
<b>G</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>224</b>
<b>G.1</b>	<b><i>N</i>-Acyl-<i>N'</i>-alkylamidin 2f</b> .....	<b>224</b>
<b>G.2</b>	<b>1-Oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen 9a</b> .....	<b>226</b>
<b>G.3</b>	<b>1-Oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen 9b</b> .....	<b>228</b>
<b>G.4</b>	<b>1-Oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen 9c</b> .....	<b>230</b>

---

<b>G.5</b>	<b>1,4-Dihydro-[1,3,5]triazin 24 .....</b>	<b>232</b>
<b>G.6</b>	<b>Komplex C1.....</b>	<b>234</b>
<b>G.7</b>	<b>Komplex C2.....</b>	<b>236</b>
<b>G.8</b>	<b>Komplex C3.....</b>	<b>238</b>
<b>G.9</b>	<b>Komplex C4.....</b>	<b>240</b>
<b>G.10</b>	<b>Komplex C5.....</b>	<b>242</b>
<b>G.11</b>	<b>Komplex C6.....</b>	<b>245</b>
<b>G.12</b>	<b>Komplex C7.....</b>	<b>247</b>
<b>G.13</b>	<b>Palladiumsalz C8 .....</b>	<b>249</b>
<b>G.14</b>	<b>Komplex C9.....</b>	<b>250</b>
<b>G.15</b>	<b>Komplex C10.....</b>	<b>252</b>
<b>G.16</b>	<b>Komplex C11.....</b>	<b>254</b>
<b>G.17</b>	<b>Komplex C12.....</b>	<b>256</b>
<b>G.18</b>	<b>Komplex C13.....</b>	<b>258</b>
<b>G.19</b>	<b>Komplex C14.....</b>	<b>260</b>
<b>G.20</b>	<b>Kupfersalz C15 .....</b>	<b>262</b>
<b>H</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>264</b>

## Abbildungsverzeichnis

<b>Abbildung 1:</b>	Formale Struktur der Polyacetylene (oben) und der Oligonitrile (unten).....	1
<b>Abbildung 2:</b>	Oligonitrilsynthese durch nukleophile Ringöffnung eines Oxadiaziniumsalzes .....	2
<b>Abbildung 3:</b>	Liganden für die Komplexsynthese mit Oligonitrilen .....	3
<b>Abbildung 4:</b>	Relative Energien der Komplexbildungsreaktion kurzkettiger Liganden mit Palladium(II)-chlorid .....	7
<b>Abbildung 5:</b>	Einfache Musterreaktion für die Komplexierung von Palladium(II)-chlorid mit sekundären <i>N</i> -Acylamidinen ( <b>2</b> ).....	10
<b>Abbildung 6:</b>	Aufbau der Modellkomplexe <b>A1</b> bis <b>A7</b> .....	10
<b>Abbildung 7:</b>	Berechnete Strukturen der Komplexverbindungen <b>A1</b> (links) und <b>A4</b> (rechts), (B3LYP/LANL2DZ) .....	12
<b>Abbildung 8:</b>	Aufbau der Modellkomplexe <b>B1</b> bis <b>B12</b> , die relativen Energien sind in Klammern angegeben (B3LYP/LANL2DZ, $E_{rel}$ in kcal/mol).....	14
<b>Abbildung 9:</b>	Berechnete Struktur der Komplexverbindung <b>B1</b> (links) und <b>B3</b> (rechts), (B3LYP/LANL2DZ) .....	16
<b>Abbildung 10:</b>	Substitutionsmuster des berechneten Komplexes <b>B3</b> und der synthetisierten Verbindungen <b>C1</b> , <b>C2</b> und <b>C3</b> .....	18
<b>Abbildung 11:</b>	Modellkomplex <b>B3</b> (B3LYP/6-31+G**/LANL2DZ, rot) und Grundkörper des Komplexes <b>C1</b> (Röntgenstruktur, blau) .....	19
<b>Abbildung 12:</b>	Allgemeine Form primärer, sekundärer und tertiärer <i>N</i> -Acylamide.....	21
<b>Abbildung 13:</b>	Tautomerie bei sekundären <i>N</i> -Acylamidinen ( <b>2</b> ) am Beispiel von <b>2a</b> .....	25
<b>Abbildung 14:</b>	Synthese von 1-Oxa-substituierten Oligonitrilen .....	27
<b>Abbildung 15:</b>	Mögliche Nebenreaktionen bei der Umsetzung von Amidinen mit Oxadiaziniumsalzen.....	30
<b>Abbildung 16:</b>	Helikale Anordnung von <b>9a</b> im Festkörper (Kristallstruktur) .....	32
<b>Abbildung 17:</b>	$^{13}\text{C}$ NMR-Spektrum von 8-Pyrrolidino-2,4,6,8-tetraphenyl-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen ( <b>9a</b> ) .....	34
<b>Abbildung 18:</b>	Reaktion von Fenchonbenzamidin ( <b>6</b> ) mit dem Oxadiaziniumsalz <b>13</b> .....	39
<b>Abbildung 19:</b>	Angriff zweier Äquivalente Fenchonbenzamidin ( <b>6</b> ) auf das Oxadiaziniumsalz <b>13</b> .....	40
<b>Abbildung 20:</b>	Cyclisierung des intermediären Triazahexatriens zum Dihydrotriazin <b>23</b> ....	41

---

<b>Abbildung 21:</b> $^{13}\text{C}$ NMR-Spektrum von 2-(1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-4,6-diphenyl-1,2-dihydro-[1,3,5]triazin ( <b>23</b> ).....	42
<b>Abbildung 22:</b> Synthese des benzylsubstituierten Dihydrotriazins <b>24</b> .....	43
<b>Abbildung 23:</b> Röntgenstruktur des benzylsubstituierten Dihydrotriazins <b>24</b> .....	43
<b>Abbildung 24:</b> Tautomere des protonierten Dihydrotriazins <b>23</b> .....	44
<b>Abbildung 25:</b> Palladiumkomplexe mit sekundären <i>N</i> -Acylamidinen ( <b>2</b> ).....	46
<b>Abbildung 26:</b> Kristallstruktur von Komplex <b>C1</b> .....	48
<b>Abbildung 27:</b> ESI-Massenspektrum von Komplex <b>C1</b> (unten) und Isotopenaufspaltung berechneter Komplexfragmente (oben).....	52
<b>Abbildung 28:</b> Röntgenstruktur von Komplex <b>C2</b> .....	54
<b>Abbildung 29:</b> $^1\text{H}$ NMR-Spektrum von Komplex <b>C2</b> .....	55
<b>Abbildung 30:</b> Kristallstruktur von Komplex <b>C3</b> .....	56
<b>Abbildung 31:</b> Aufbau von Komplex <b>C4</b> .....	57
<b>Abbildung 32:</b> <i>N</i> -(2-Pyridyl)acetamid-Nickel(II)-Komplex.....	57
<b>Abbildung 33:</b> Kristallstruktur von Komplex <b>C4</b> .....	58
<b>Abbildung 34:</b> Aufbau von Komplex <b>C5</b> .....	62
<b>Abbildung 35:</b> Röntgenstruktur von Komplex <b>C5</b> .....	64
<b>Abbildung 36:</b> Aufbau von Komplex <b>C6</b> .....	67
<b>Abbildung 37:</b> Kristallstruktur von Komplex <b>C6</b> .....	70
<b>Abbildung 38:</b> IR-Spektrum von Komplex <b>C6</b> .....	72
<b>Abbildung 39:</b> Allgemeines Kopplungsschema eines tetragonalen, vierkernigen Komplexes (links) und schematischer Aufbau von Komplex <b>C6</b> (rechts).....	75
<b>Abbildung 40:</b> Magnetmessung von Komplex <b>C6</b> .....	76
<b>Abbildung 41:</b> Reaktionsweg zur Synthese des Oxadiaziniumsalzes <b>C7</b> .....	80
<b>Abbildung 42:</b> Röntgenstruktur des Oxadiaziniumsalzes <b>C7</b> .....	81
<b>Abbildung 43:</b> Kristallstruktur von Bis(dimethylamino)palladium(II)-chlorid ( <b>C8</b> ).....	82
<b>Abbildung 44:</b> $^1\text{H}$ NMR-Spektrum von Oxadiaziniumsalz <b>C7</b> .....	83
<b>Abbildung 45:</b> $^{13}\text{C}$ NMR-Spektrum von Oxadiaziniumsalz <b>C7</b> .....	83
<b>Abbildung 46:</b> Komplexverbindungen des Liganden <b>18</b> .....	85
<b>Abbildung 47:</b> Röntgenstruktur von Komplex <b>C9</b> .....	86
<b>Abbildung 48:</b> Aufbau der Komplexverbindungen <b>C10</b> und <b>C11</b> .....	89
<b>Abbildung 49:</b> Kristallstruktur von Komplex <b>C10</b> .....	90

---

<b>Abbildung 50:</b> $^{13}\text{C}$ NMR-Spektrum von Komplex <b>C10</b> .....	92
<b>Abbildung 51:</b> Kristallstruktur von Komplex <b>C11</b> .....	94
<b>Abbildung 52:</b> $^1\text{H}$ NMR-Spektrum von Komplex <b>C11</b> .....	95
<b>Abbildung 53:</b> $^{13}\text{C}$ NMR-Spektrum von Komplex <b>C11</b> .....	96
<b>Abbildung 54:</b> Aufbau von Komplex <b>C12</b> .....	97
<b>Abbildung 55:</b> Kristallstruktur von Komplex <b>C12</b> .....	99
<b>Abbildung 56:</b> $^{13}\text{C}$ NMR-Spektrum von Komplex <b>C12</b> .....	102
<b>Abbildung 57:</b> ESI-Massenspektrum von Komplex <b>C12</b> (unten) und Isotopen- aufspaltung berechneter Komplexfragmente (oben).....	103
<b>Abbildung 58:</b> UV/Vis-Spektrum von <b>C12</b> ( $c = 1.8 \cdot 10^{-5}$ mol/L in Dichlormethan, Schichtdicke = 1 cm) .....	104
<b>Abbildung 59:</b> Aufbau der Komplexverbindungen <b>C13</b> und <b>26</b> .....	105
<b>Abbildung 60:</b> Kristallstruktur von Komplex <b>C13</b> .....	106
<b>Abbildung 61:</b> Röntgenstruktur von Bis(acetonitril)kupfer(II)-triflat-dihydrat.....	110
<b>Abbildung 62:</b> Bindung und Aktivierung von Sauerstoff durch Typ 3-Kupferproteine.....	114
<b>Abbildung 63:</b> Reaktionsschema zur Cresolase- und Catecholaseaktivität .....	115
<b>Abbildung 64:</b> Oxidation von <i>o</i> -Diphenolen mit Luftsauerstoff .....	117
<b>Abbildung 65:</b> Umsetzung von <b>C5</b> mit 20 Äquivalenten 3,5-DTBC (0 - 20 min.) .....	119
<b>Abbildung 66:</b> Umsetzung von <b>C5</b> mit 50 Äquivalenten 3,5-DTBC (0 - 20 min.) .....	120
<b>Abbildung 67:</b> Umsetzung von <b>C6</b> mit 50 Äquivalenten 3,5-DTBC (0 - 20 min.) .....	120
<b>Abbildung 68:</b> Umsetzung von <b>C6</b> mit 9 Äquivalenten 3,5-DTBC (0 - 20 min.) .....	122
<b>Abbildung 69:</b> Absorptions-Zeit-Kurve für die katalytische Oxidation von 3,5-DTBC (Katalysator <b>C6</b> mit 9 Äquivalenten 3,5-DTBC).....	123
<b>Abbildung 70:</b> $v_0$ gegen $c(3,5\text{-DTBC})$ -Diagramm für <b>C5</b> und große Substratkonzentrationen.....	124
<b>Abbildung 71:</b> $v_0$ gegen $c(3,5\text{-DTBC})$ -Diagramm für <b>C5</b> und kleine Substratkonzentrationen.....	124
<b>Abbildung 72:</b> $v_0$ gegen $c(3,5\text{-DTBC})$ -Diagramm für <b>C6</b> und große Substratkonzentrationen.....	126
<b>Abbildung 73:</b> $v_0$ gegen $c(3,5\text{-DTBC})$ -Diagramm für <b>C6</b> und kleine Substratkonzentrationen.....	127
<b>Abbildung 74:</b> Synthese eines Butadien-Zirconocen- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Betains .....	129



---

<b>Abbildung 75:</b> Mechanismus der <i>Heck</i> -Kupplung .....	134
<b>Abbildung 76:</b> Modellreaktion für die <i>Heck</i> -Kupplung .....	138
<b>Abbildung 77:</b> Zeitlicher Verlauf der Produktbildung bei der <i>Heck</i> -Reaktion von Brombenzol und Styrol bei 100 °C, katalysiert von 3 mol% <b>C9</b> , Hilfsbase Natriumacetat .....	140
<b>Abbildung 78:</b> Mechanismus der <i>Suzuki</i> -Reaktion .....	143
<b>Abbildung 79:</b> Modellreaktion für die <i>Suzuki</i> -Kupplung .....	148
<b>Abbildung 80:</b> Zeitlicher Verlauf der Produktbildung bei der <i>Suzuki</i> -Reaktion von Brombenzol und Benzolboronsäure, katalysiert von 0.4 mol% <b>C1</b> .....	150
<b>Abbildung 81:</b> Dreifache <i>Suzuki</i> -Reaktion bei Katalyse mit 0.5 mol% <b>C1</b> .....	153

---

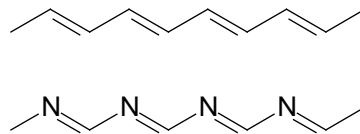
## Tabellenverzeichnis

<b>Tabelle 1:</b>	Relative Energien und ausgewählte Bindungsabstände sowie Längen von Wasserstoffbrücken in den Modellkomplexen <b>A1</b> bis <b>A7</b> (B3LYP/LANL2DZ) .....	11
<b>Tabelle 2:</b>	Relative Energien (in kcal/mol) für die Modellkomplexe <b>B1</b> bis <b>B5</b> , B3LYP-Rechnungen mit verschiedenen Basissatzkombinationen.....	17
<b>Tabelle 3:</b>	Vergleich ausgewählter Strukturdaten der berechneten Verbindung <b>B3</b> mit den Röntgenstrukturen der Komplexe <b>C1</b> , <b>C2</b> und <b>C3</b> .....	18
<b>Tabelle 4:</b>	Sekundäre <i>N</i> -Acylamide ( <b>2</b> ) .....	23
<b>Tabelle 5:</b>	Phenylsubstituierte 1-Oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatriene ( <b>8</b> ).....	28
<b>Tabelle 6:</b>	Phenylsubstituierte 1-Oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraene ( <b>9</b> ).....	31
<b>Tabelle 7:</b>	Dimethylamino-substituierte Oxadiaziniumsalze <b>13-15</b> .....	36
<b>Tabelle 8:</b>	Aminosubstituierte 1-Oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraene <b>18-21</b> .....	38
<b>Tabelle 9:</b>	<i>Heck</i> -Reaktion mit Katalysator <b>C9</b> .....	139
<b>Tabelle 10:</b>	<i>Heck</i> -Reaktion mit Katalysator <b>C1</b> .....	141
<b>Tabelle 11:</b>	<i>Suzuki</i> -Reaktion von Brombenzol mit Benzolboronsäure unter Katalyse von <b>C9</b> .....	149
<b>Tabelle 12:</b>	<i>Suzuki</i> -Reaktion von Brombenzol mit Benzolboronsäure unter Katalyse von <b>C1</b> .....	151

## A Einleitung

Die Verbindungsklasse der Polyacetylene besitzt eine fundamentale theoretische wie praktische Bedeutung. Polyacetylene sind aus alternierenden (C=C)-Doppelbindungen aufgebaut und haben ein ausgedehntes  $\pi$ -Elektronensystem. Die chemische Reaktivität sowie die strukturellen und elektronischen Eigenschaften dieser Polymere sind gut untersucht.<sup>[1]</sup>

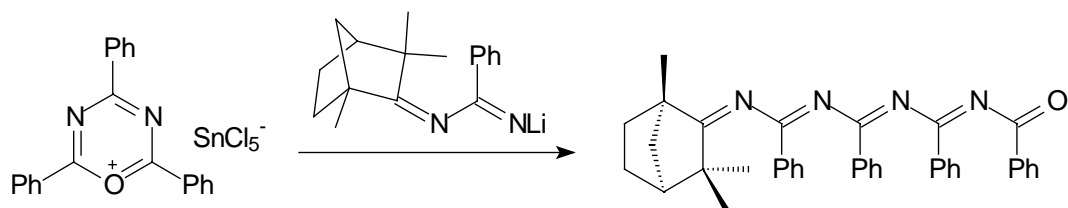
Die Polynitrile ähneln den Polyacetylenen. Ein zentrales Forschungsgebiet der Arbeitsgruppe *Würthwein* sind Untersuchungen zu Darstellung und Eigenschaften von Oligonitrilen. Oligo- bzw. Polynitrile sind formal Polymere von Nitril-Monomeren, R-C $\equiv$ N. Es sind organische Verbindungen mit benachbarten  $\pi$ -Elektronensystemen, die durch (C=N)-Doppelbindungen aufgebaut werden.<sup>[2]</sup> In Abbildung 1 ist der allgemeine Aufbau der Oligonitrile und der Polyacetylene gezeigt.



**Abbildung 1:** Formale Struktur der Polyacetylene (oben) und der Oligonitrile (unten)

Polyacetylene lassen sich durch Dotierung zu elektrisch leitfähigen Polymeren umsetzen. *Shirakawa, Heeger* und *MacDiarmid* erhielten im Jahr 2000 den Chemie-Nobelpreis für die Erforschung der Polyacetylene und ihre Pionierarbeiten im Bereich der leitfähigen Kunststoffe.<sup>[3]</sup>

Die Substanzklasse der Polynitrile ist im Unterschied zu den Polyacetylenen bislang weitgehend unerforscht. *D. Wöhrle* synthetisierte Polynitrile durch Erhitzen des cyclischen Trimers, des Triazins, in Anwesenheit von Lewis-Säure.<sup>[4]</sup> Das Ergebnis der Thermolyse waren Polymere undefinierten Aufbaus. Eine zielgerichtete Synthese von Oligomeren der Nitrile mit einheitlicher Kettenlänge wurde von *M. Buhmann* entwickelt.<sup>[5]</sup> Die Darstellung der Oligonitrile erfolgt dabei u. a. über eine nukleophile Ringöffnungsreaktion eines Oxadiazinumsalzes, das Reaktionsprodukt ist ein 1-Oxa-3,5,7,9-tetraaza-decapentaen (Abbildung 2).

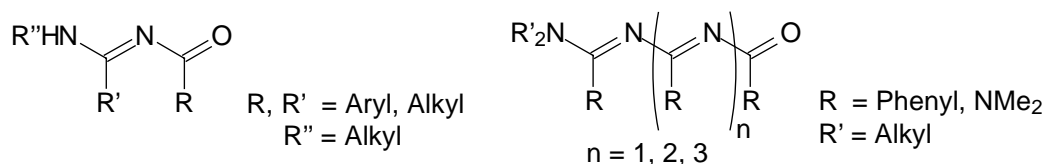


**Abbildung 2:** Oligonitrilsynthese durch nukleophile Ringöffnung eines Oxadiaziniumsalzes

In unserer Arbeitsgruppe sind Oligonitrile mit einer Kettenlänge von bis zu 12 Atomen („Hexamere“) dargestellt und untersucht worden. Die bisher synthetisierten Oligonitrile weisen strukturelle und elektronische Eigenschaften auf, die von denen der Polyacetylene stark abweichen. Während unsubstituierte Polyacetylene aufgrund von  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen planare Strukturen bevorzugen,<sup>[6]</sup> liegen bei den Oligonitrilen im kristallinen Zustand zumeist helikale Strukturen vor.<sup>[5]</sup> Diese Verdrillung ist durch eine  $n$ - $\pi$ -Wechselwirkung erklärbar. Die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome können mit den  $\pi$ -Elektronen der Doppelbindungen in Wechselwirkung treten. Eine weitere Besonderheit der Oligonitrile ist ihre hohe Strukturflexibilität. Rotationen um die (C-N)-Einfachbindungen weisen nur geringe Energiebarrieren auf, wie *ab initio*-Rechnungen belegen.<sup>[7]</sup>

Die besonderen Eigenschaften und die in Analogie zu den Polyacetylenen zu erwartenden vielfältigen Anwendungen lassen eine intensive Erforschung der Oligonitrile interessant erscheinen. Der elektronische Aufbau und die hohe Strukturflexibilität machen Oligonitrile zu einer attraktiven, neuartigen Ligandenklasse für die Komplexierung von Metallionen. Bislang wurden zwei Metallkomplexe mit Oligonitrilen synthetisiert, dabei wurde ein 1-Oxa- bzw. ein 1-Thiatetraazadecapentaen mit Palladium(II)-chlorid umgesetzt.<sup>[8]</sup> Eine weitere Umsetzung mit einem Zink-Metallzentrum gelang vor kurzem.<sup>[9]</sup> Die Komplexe eignen sich gut, um mehr über Struktur und Reaktivität der Substanzklasse der Oligonitrile zu erfahren. Die Metallkomplexe stellen einen neuen Bereich der metallorganischen Chemie dar, der als konsequente Weiterführung der klassischen Koordinationschemie betrachtet werden kann. Dank der speziellen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Oligonitrile sind interessante Anwendungen in der Synthese sowie in heterogenen und homogenen Katalyseprozessen zu erwarten. Das Potential interdisziplinärer Forschung spiegelt sich dabei in der Vielfältigkeit der möglichen Anwendungen wider. Eine systematische Erforschung von Metallkomplexen mit der neuartigen Ligandenklasse Oligonitril ist von großer Aktualität und wurde im Rahmen dieser Dissertation begonnen.

Begleitend zu den experimentellen Untersuchungen wurden quantenmechanische Berechnungen durchgeführt. Im ersten Teil dieser Arbeit werden die Ergebnisse der quantenchemischen Simulationsrechnungen zur Komplexsynthese mit stickstoffhaltigen Liganden erläutert. Danach wird auf die Synthese von für die Metallkomplexierung maßgeschneiderten, teilweise neuartigen Oligonitrilen und kurzkettigen Modellverbindungen, den *N*-Acylamidinen (**1**), eingegangen (Abbildung 3).



**Abbildung 3:** Liganden für die Komplexsynthese mit Oligonitrilen

Die Umsetzung der Liganden mit Metallsalzen bildet einen Schwerpunkt dieser Arbeit. Koordinationsverbindungen mit Kupfer-, Nickel- und Palladiumzentren werden beschrieben. Von besonderem Interesse sind die Eigenschaften der neuartigen Komplexverbindungen. Anwendungen für die Metallkomplexe in Katalyse und Synthese werden vorgestellt.

## B Quantenmechanische Berechnungen

### B.1 Allgemeine Überlegungen

Quantenmechanische Berechnungen sind heute ein wichtiges Hilfsmittel zur Lösung chemischer Probleme. In der modernen Chemie werden sie häufig eingesetzt, um ein besseres Verständnis vom Ablauf chemischer Vorgänge zu erhalten. Den großen Stellenwert der theoretischen Chemie beweist die Verleihung des Chemie-Nobelpreises an *J. A. Pople* und *W. Kohn* im Jahr 1998.<sup>[10]</sup> Die Bedeutung quantenchemischer Berechnungen wird in Zukunft aufgrund der Fortentwicklung der Rechenprogramme und dem vermehrten Einsatz leistungsstarker Computer weiter wachsen. Mit den Rechnungen können zunächst Daten zu Energie, Struktur und Elektronenverteilung von Molekülen ermittelt werden. Oft handelt es sich dabei um prinzipielle Informationen, die experimentell nicht oder nur schwierig zugänglich sind.<sup>[11]</sup> So kann beispielsweise die energetisch günstigste Konformation eines Systems durch Berechnung von Energien und Strukturen verschiedener Konformere bestimmt werden. Zusätzlich können spektroskopische und dynamische Eigenschaften untersucht werden, um das Verständnis für neue Substanzklassen zu vertiefen.

Die Berechnung von Strukturen und Energien organischer Moleküle kann mit einfachen semiempirischen Methoden oder mit den rechenintensiven *ab initio* Verfahren durchgeführt werden. Im Vergleich mit den semiempirischen Methoden wie AM1 oder PM3,<sup>[12,13]</sup> ergeben *ab initio* Berechnungen mit großen Basissätzen genauere Ergebnisse. Der wesentliche Mangel der oft verwendeten *Hartree-Fock*-Modelle ist allerdings die fehlende Berücksichtigung der Elektronenkorrelation. Störungsverfahren nach *Møller* und *Plesset* berücksichtigen die Korrelation der Elektronen und eignen sich besser zur Beschreibung von organischen Verbindungen. Ein Nachteil dieser Rechnungen ist, daß sie mit einem großen Rechenaufwand verbunden sind. Die DFT-Methode (*Density Functional Theory*) ist ein wesentlich effektiveres Verfahren. Die Elektronenkorrelation wird bei relativ geringem Rechenaufwand berücksichtigt, und es können gute Ergebnisse erreicht werden. Alle Rechnungen in dieser Arbeit wurden mit der DFT-Methode B3LYP – *Beckes* 3 Parameter-Hybrid-Methode,<sup>[14]</sup> unter Verwendung der Korrelationsfunktionen von *Lee, Yang* und *Parr*<sup>[15]</sup> – durchgeführt.<sup>[16]</sup>

Für die DFT-Rechnungen wurde der von *Hay* und *Wadt* entwickelte Basissatz LANL2DZ verwendet, mit dem sich auch das Übergangsmetall Palladium beschreiben läßt.<sup>[17]</sup> Beim Basissatz LANL2DZ wird die Pseudopotential-Methode ECP (*Effective Core Potential*) eingesetzt.<sup>[18]</sup> Die Pseudopotential-Approximation beinhaltet, daß die chemisch inerten Elektronen innerer Schalen nicht einzeln betrachtet werden, sondern durch eine Funktion ersetzt werden, dem Pseudopotential. Die Rumpfelektronen der Atome werden durch eine lineare Kombination von Gauss-Funktionen beschrieben, die mit gerechneten Daten parametrisiert wurden. Der Basissatz LANL2DZ betrachtet eine kleine Anzahl von Elektronen als Rumpfelektronen (*Small-core* ECP). Die verbleibenden Valenzorbitale werden mit einem relativ kleinen Basissatz beschrieben. Die Genauigkeit des Basissatzes LANL2DZ kann mit einem einfachen 3-21G-Basissatz verglichen werden.<sup>[19]</sup>

Um exaktere Rechenergebnisse zu erhalten, wurden bei den Rechnungen dieser Arbeit auch Kombinationen aus verschiedenen Basissätzen verwendet. Dabei wurde das Palladiumzentrum mit LANL2DZ beschrieben, alle anderen Atome jedoch mit den anspruchsvolleren Basissätzen 6-31+G\* oder 6-31+G\*\* berechnet.

Allgemein ist bei den Rechnungen zu beachten, daß sich die Ergebnisse auf monomere Teilchen in der Gasphase beziehen. Energetische und strukturelle Effekte, die auf intermolekulare Wechselwirkungen und kollektive Stoffeigenschaften zurückzuführen sind, wie Coulomb-Wechselwirkungen, Lösungsmittelleffekte und Packungseffekte im Kristallgitter, bleiben unberücksichtigt. Trotz dieser Vereinfachung werden Struktur und Eigenschaften der berechneten Moleküle oftmals gut wiedergegeben.

Im folgenden werden die Rechenergebnisse zu verschiedenen Komplexbildungsreaktionen beschrieben. Das große Gebiet der Komplexchemie wurde bislang nur wenig mit theoretischen Methoden untersucht. Anhand von vereinfachten Musterkomplexen aus sekundären *N*-Acylamidinen (**2**) und Palladium(II)-chlorid sollte die Eignung der bekannten Rechenverfahren überprüft werden. Dazu wurden die theoretischen Voraussagen im Vergleich mit den tatsächlich gefundenen Strukturen bewertet. Bindungslängen, Bindungs- und Torsionswinkel in den rechnerisch optimierten Verbindungen wurden mit Daten von röntgenographisch charakterisierten Komplexen verglichen.

In weiteren Rechnungen wurde der Einfluß verschiedener Substituenten auf die Komplexbildung untersucht. Bei kurzkettigen, stickstoffhaltigen Chelatliganden wurden sowohl

Zentren innerhalb der Kette, als auch das Substitutionsmuster variiert. Die Komplexbildung wurde jeweils mit Palladium(II)-chlorid als Metallsalz simuliert. Diese Rechnungen zur Energetik der Komplexbildungsreaktion sind im folgenden ausgewertet.

## B.2 Komplexbildungsgleichgewichte mit Palladiumchlorid

### B.2.1 Einführung

Die Komplexbildungsreaktionen von Palladium(II)-chlorid und ungesättigten, stickstoffhaltigen Liganden wurden mit quantenchemischen Rechnungen untersucht.<sup>[a]</sup> Fünf verschiedene Liganden und das Palladiumsalz wurden dazu einzeln bezüglich Struktur und Energie optimiert. Im zweiten Schritt wurden dann die korrespondierenden Metallkomplexe berechnet. BSSE-Effekte (*Basis Set Superposition Error*) blieben unberücksichtigt.<sup>[20]</sup> Die Energiebilanz der Komplexbildungsreaktion ergab sich aus dem Vergleich der Energien von freiem Liganden und Palladiumsalz gegenüber der Energie des gebildeten Komplexes. Die DFT-Rechnungen erfolgten als Pseudopotentialrechnung mit dem Basissatz LANL2DZ. In weiteren Berechnungen wurden aufwendigere Basissatzkombinationen aus LANL2DZ und den Basissätzen 6-31+G\* bzw. 6-31+G\*\* eingesetzt.

### B.2.2 Auswertung

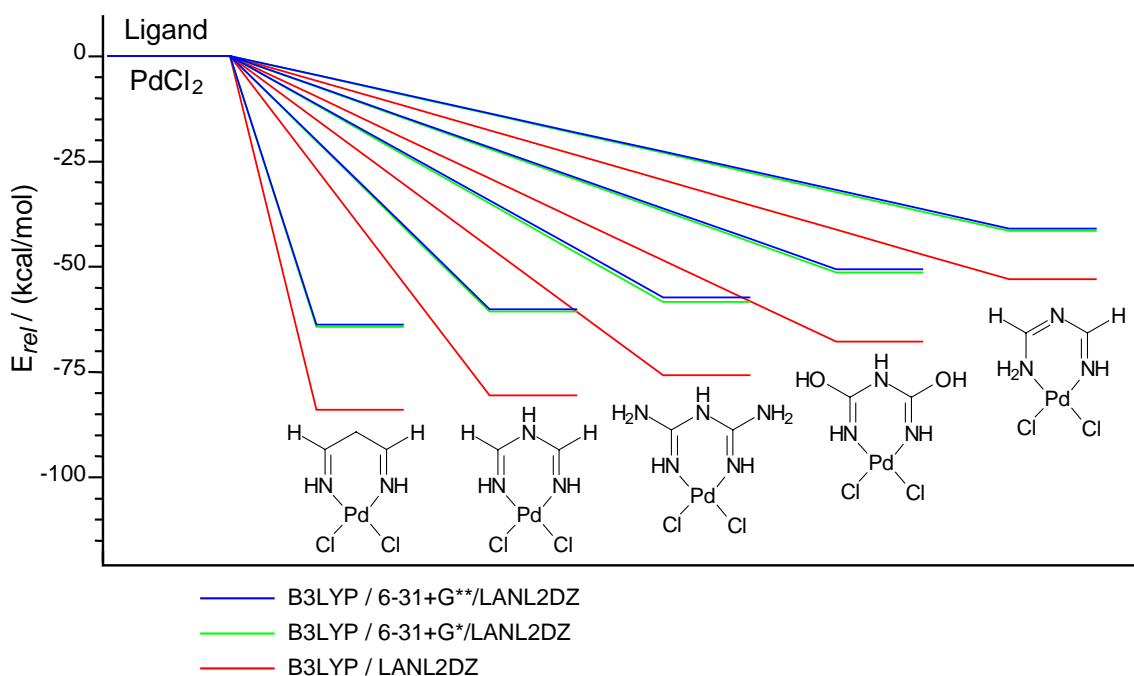
Als Musterverbindungen für die verschiedenen, im Rahmen der experimentellen Arbeit als Liganden eingesetzten, ungesättigten Kohlenstoff-Stickstoffverbindungen wurden fünf verschiedene Moleküle gewählt. Ein unsubstituiertes 1,3,5-Triazapentadien in zwei tautomeren Formen und zwei Derivate des 1,3,5-Triazapenta-1,4-diens wurden betrachtet. Bei den Derivaten des Triazapentadiens sind die iminischen Kohlenstoffatome mit Amino- oder Hydroxygruppen substituiert. Als fünfte Verbindung wurde das Molekül 1,5-Diazapenta-1,4-dien als Vergleichssubstanz in die Rechnungen einbezogen. Für alle Moleküle wurde die Komplexbildungsreaktion mit Palladium(II)-chlorid berechnet (Abbildung 4).

---

a) Die Berechnungen zur Energetik der Komplexbildungsreaktionen wurden z. T. von *Dr. Ionel Humelnicu* durchgeführt und werden hier erstmalig ausgewertet.



Die Enthalpien der Komplexierungsreaktionen sind laut den Rechnungen negativ, alle Reaktionen verlaufen deutlich exotherm. In Abhängigkeit vom Aufbau des Liganden lassen sich Unterschiede in der Exothermie der Komplexierungsreaktion feststellen. Abbildung 4 gibt einen Überblick über die Rechenergebnisse.



**Abbildung 4:** Relative Energien der Komplexbildungsreaktion kurzketziger Liganden mit Palladium(II)-chlorid

Die absoluten Zahlen für die Bildungsenthalpien sind kritisch zu beurteilen. Ein wichtiges Ergebnis ist allerdings, daß die relative energetische Abfolge der verschiedenen Komplexbildungen bei allen Rechnungen gleich wiedergegeben wird.

Die Rechenergebnisse zeigen den direkten Einfluß der Substituenten auf den energetischen Verlauf der Komplexbildungsreaktion. Zu Kinetik, möglichen Aktivierungsbarrieren bei der Komplexbildung und entropischen Effekten bei der Reaktion werden keine Aussagen getroffen.

Die Komplexbildungsreaktion von Palladiumchlorid mit dem Modell-Liganden 1,5-Diazapenta-1,4-dien stellt in den quantenchemischen Rechnungen die am stärksten exotherme Reaktion dar. Die Reaktionsenthalpie beträgt -84.0 kcal/mol (Basissatz LANL2DZ) bzw. -64.4 und -63.8 kcal/mol (6-31+G\*/ LANL2DZ bzw. 6-31+G\*\*/ LANL2DZ). Das 1,5-Diazapenta-1,4-dien ist mit den Diimin-Liganden vergleichbar, wie sie von Komplexchemikern oft

verwendet werden. Das Grundgerüst des berechneten 1,4-Diens ist um eine CH<sub>2</sub>-Gruppe größer als bei den  $\alpha$ -Diimin-Liganden, die beispielsweise zur Synthese von katalytisch aktiven Komplexen verwendet werden (vergleiche Kapitel D.3).

Der formale Austausch einer CH<sub>2</sub>-Gruppe durch eine isoelektronische NH-Gruppe führt zu den 1,3,5-Triazapentadienen. Die Komplexbildung von Palladiumchlorid mit dem 1,3,5-Triazapenta-1,4-dien ist eine geringfügig weniger exotherme Reaktion als mit dem 1,5-Diazapentadien. Die Reaktionsenthalpie beträgt -80.6 kcal/mol (LANL2DZ), bzw. -60.8 (6-31+G\*/LANL2DZ) und -60.1 kcal/mol (6-31+G\*\*/LANL2DZ).

Bei der Komplexbildung der mit Amino- und Hydroxygruppen substituierten 1,3,5-Triazapenta-1,4-dien-Derivate mit Palladiumchlorid wird weniger Energie frei, als bei Verwendung des unsubstituierten 1,3,5-Triazapenta-1,4-diens. Die Reaktionsenthalpien der Komplexbildung werden betragsmäßig kleiner, die Reaktionen verlaufen weniger exotherm. Dieses Ergebnis überrascht, da die Verwendung elektronenreicher Liganden eine bessere Komplexbildung erwarten läßt. Die elektronenschiebenden Aminogruppen (+M-Effekt) beispielsweise sollten die Elektronendichte an den Stickstoffzentren des Liganden erhöhen. So würde die Komplexbildung erleichtert und die Komplexbildungsreaktion wäre stärker exotherm. Ein gegenteiliger Effekt wird berechnet. Dieses Ergebnis ist bei den Rechnungen mit verschiedenen Basissätzen konsistent

Das 1,3,5-Triazapentadien kann in verschiedenen tautomeren Strukturen vorliegen. Die Doppelbindungen können im Molekül in 1,4-Stellung vorliegen, wie bei den oben diskutierten Modellkomplexen, sie können aber auch alternierend in 1,3-Stellung angeordnet sein. Die Bildungsenthalpie des Triazapenta-1,3-dien-Komplexes beträgt -53.1 kcal/mol (LANL2DZ), die Reaktion ist damit um 27.5 kcal/mol weniger exotherm als die Komplexbildung mit dem Triazapenta-1,4-dien. Die Rechnungen mit höheren Basisätzen ergeben etwas kleinere Unterschiede. Die Tendenz ist eindeutig, bei der Komplexbildung des Triazapentadiens mit Doppelbindungen in 1,3-Stellung wird deutlich weniger Energie frei, als bei der Reaktion des nicht konjugierten Derivats.

Dieser starke Unterschied der Komplexbildungsenthalpien liegt zum kleinen Teil darin begründet, daß beim freien Triazapentadien das Tautomer mit Doppelbindungen in 1,3-Stellung bevorzugt ist und auf einem tieferen energetischen Niveau liegt. Bei der Berechnung der Reaktionsenthalpie wird im Falle des 1,3,5-Triazapenta-1,4-diens ein

energiereicheres Tautomer des Liganden als Bezugspunkt verwendet. Der energetische Unterschied zwischen den unkomplexierten, tautomeren Triazapentadienen beträgt 6.0 kcal/mol (LANL2DZ).

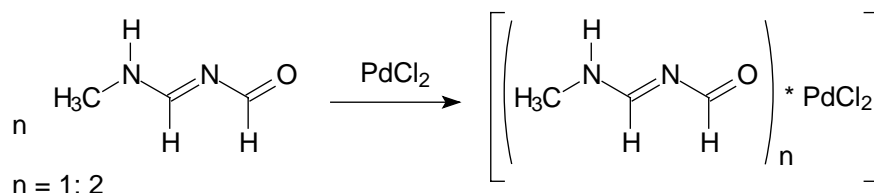
Die Komplexierungsenergien der 1,3,5-Triazapentadien-Tautomeren sind sehr unterschiedlich. Dasjenige Derivat, das alternierende Doppelbindungen besitzt und dessen Aufbau damit dem der langkettigen Oligonitrile am stärksten ähnelt, ist bei der Komplexierung energetisch benachteiligt. Die Lage der iminischen Doppelbindungen ist in den substituierten Oligonitrilen fest vorgegeben, sie entspricht einer Anordnung wie beim 1,3-Dien. Erste experimentelle Studien mit 1,3,5-Triazapentadienen und Kupfer(II)-ionen konnten die deutliche Bevorzugung des Tautomers mit Doppelbindungen in 1,4-Stellung bei der Komplexbildung bestätigen (siehe Abschnitt C.2.2.8).

Die Rechenergebnisse deuten darauf hin, daß die Oligonitrile trotz der formalen Ähnlichkeit mit den in der Koordinationschemie beliebten Diiminliganden weniger stabile Komplexe bilden. Die alternierende Anordnung der Doppelbindungen beeinflusst die Komplexbildung deutlich, Koordinationsverbindungen mit Oligonitrilen scheinen tendenziell weniger stark gebunden zu sein als vergleichbare Diiminkomplexe.

## **B.3 Modellrechnungen zu *N*-Acylamidin-Palladium-Komplexen**

### **B.3.1 Einführung**

In mehreren Berechnungen wurde die prinzipielle Eignung und Genauigkeit bekannter Rechenverfahren zur Beschreibung von Komplexverbindungen untersucht. Dazu wurden die Strukturen und Energien von Modellkomplexen berechnet. Als Musterverbindungen wurden einfache Komplexe mit Palladiumdichlorid-Zentrum und ein oder zwei Äquivalenten Ligand gewählt. Deren Aufbau orientierte sich an im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Komplexen (vergleiche Kapitel C.2.1). Als Ligand für die Modellkomplexe wurde ein sekundäres *N*-Acylamidin (**2**) verwendet, das ein möglichst einfaches Substitutionsmuster besitzt (Abbildung 5). Die Beschränkung der Musterrechnungen auf kleine Moleküle ist notwendig, um die Rechenzeiten nicht zu sehr ansteigen zu lassen.

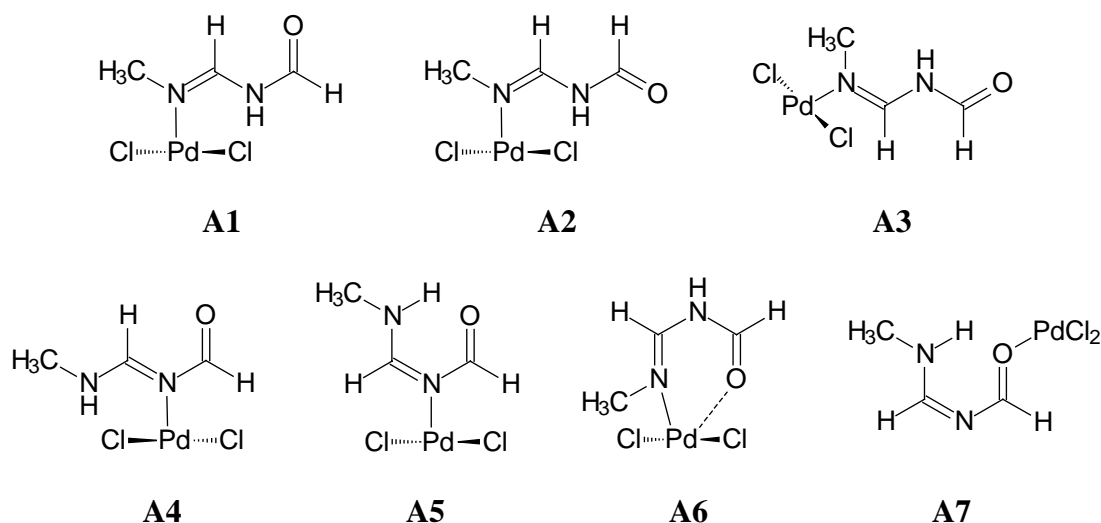


**Abbildung 5:** Einfache Musterreaktion für die Komplexierung von Palladium(II)-chlorid mit sekundären *N*-Acylamidinen (**2**)

Die Modellkomplexe wurden mit der DFT-B3LYP-Methode unter Verwendung des Basissatzes LANL2DZ optimiert. Mehrfach wurden höhere Basissatzkombinationen aus dem Pseudopotentialbasissatz LANL2DZ und 6-31+G\* bzw. 6-31+G\*\* verwendet.

### B.3.2 Mono(amidin)palladium-Komplexe

Die Strukturen und Energien von verschiedenen 1:1 Komplexen aus sekundärem *N*-Acylamidin (**2**) und Palladium(II)-chlorid wurden mit quantenchemischen Rechnungen ermittelt. Die Koordination des Metallzentrums durch das sekundäre *N*-Acylamidin (**2**) kann dabei über das iminische Stickstoffzentrum, über ein Carbonylsauerstoffatom oder über ein Sauerstoff- und ein Stickstoffatom erfolgen. Für den Aufbau des Liganden sind zwei Tautomere wichtig. Ferner kann die zentrale Doppelbindung eine *Z*- oder *E*-Konformation besitzen, was zu verschiedenen Konformeren führt. Eine Vielzahl von Konformeren unterscheidet sich weiterhin durch Drehungen um Einfachbindungen. Der schematische Aufbau von sieben Komplexstrukturen, **A1** bis **A7**, ist in Abbildung 6 gezeigt.



**Abbildung 6:** Aufbau der Modellkomplexe **A1** bis **A7**

Die relativen Energien und die strukturellen Besonderheiten der Modellkomplexe sind in Tabelle 1 aufgelistet. Der Bindungsabstand vom Palladiumzentrum zum koordinierenden Heteroatom des Liganden ist angegeben. Bei einigen Komplexen wird eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Amidinproton und dem Carbonylsauerstoffatom ausgebildet. Bei weiteren Komplexen gibt es eine Wechselwirkung zwischen diesem Wasserstoffatom und einem Chloridion des Metallsalzes. Die Abstände der betreffenden Zentren sind in der Tabelle aufgelistet.

**Tabelle 1:** Relative Energien und ausgewählte Bindungsabstände sowie Längen von Wasserstoffbrücken in den Modellkomplexen **A1** bis **A7** (B3LYP/LANL2DZ)

	$\frac{r(\text{Pd}, \text{N})}{\text{Å}}$	$\frac{r(\text{Pd}, \text{O})}{\text{Å}}$	$\frac{r(\text{H}, \text{X})}{\text{Å}}$	$\frac{E_{rel}}{\text{kcal/mol}}$
<b>A1</b>	2.006	—	2.279*	0.00
<b>A2</b>	2.002	—	2.386*	2.98
<b>A3</b>	2.012	—	—	6.50
<b>A4</b>	2.016	—	2.214*	0.30
<b>A5</b>	2.007	—	1.871**	0.82
<b>A6</b>	2.007	2.750	—	14.34
<b>A7</b>	—	2.090	1.945**	15.64

\*) X = Cl; \*\*) X = O

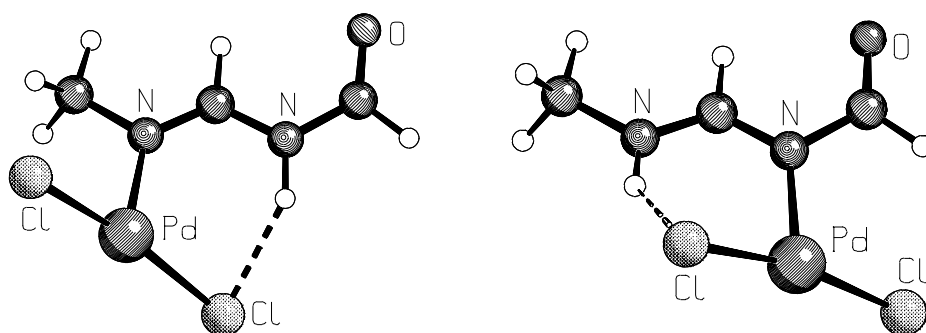
Nach den DFT-Berechnungen stellt die Struktur **A1** die energieärmste Form der berechneten Verbindungen dar. Die Modellverbindung **A4** besitzt eine nur geringfügig höhere Energie ( $E_{rel} = 0.30$  kcal/mol). Beiden Strukturen ist gemein, daß das Metallion über ein einzelnes Stickstoffzentrum koordiniert wird und eine Wechselwirkung zwischen dem aminischen Proton und einem Chloridion auftritt.

Der berechnete Komplex **A5** ist mit einer relativen Energie von 0.82 kcal/mol ebenfalls sehr günstig. In **A5** liegt zwar keine (H-Cl)-Wechselwirkung vor, es wird aber eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Amidinproton und dem Carbonylsauerstoffatom ausgebildet, was die Energie des Komplexes verringert.

Die Energien der Komplexe **A6** und **A7** sind deutlich höher als die der anderen berechneten Verbindungen. In **A6** wird die Bildung eines Chelatkomplexes simuliert, bei dem das Metallion von einem iminischen Stickstoffzentrum und dem Carbonylsauerstoffatom

koordiniert wird. Der Abstand zwischen dem Palladiumion und dem Sauerstoffatom ist in der optimierten Struktur mit 2.75 Å sehr groß, die koordinative Bindung ist nur wenig ausgeprägt. In der Struktur **A7** wird eine einfache Koordination des Palladiumions durch das Carbonylsauerstoffatom angenommen. Eine energetisch vorteilhafte, zusätzliche Wasserstoffbrückenbindung zur Carbonylgruppe kann sich ausbilden. Trotzdem ist Komplex **A7** sehr energiereich, die relative Energie beträgt 15.64 kcal/mol, was die höchste Energie der berechneten Verbindungen darstellt.

Die Strukturen der Modellkomplexe mit der kleinsten Bildungsenergie, **A1** und **A4**, sind in Abbildung 7 gezeigt.



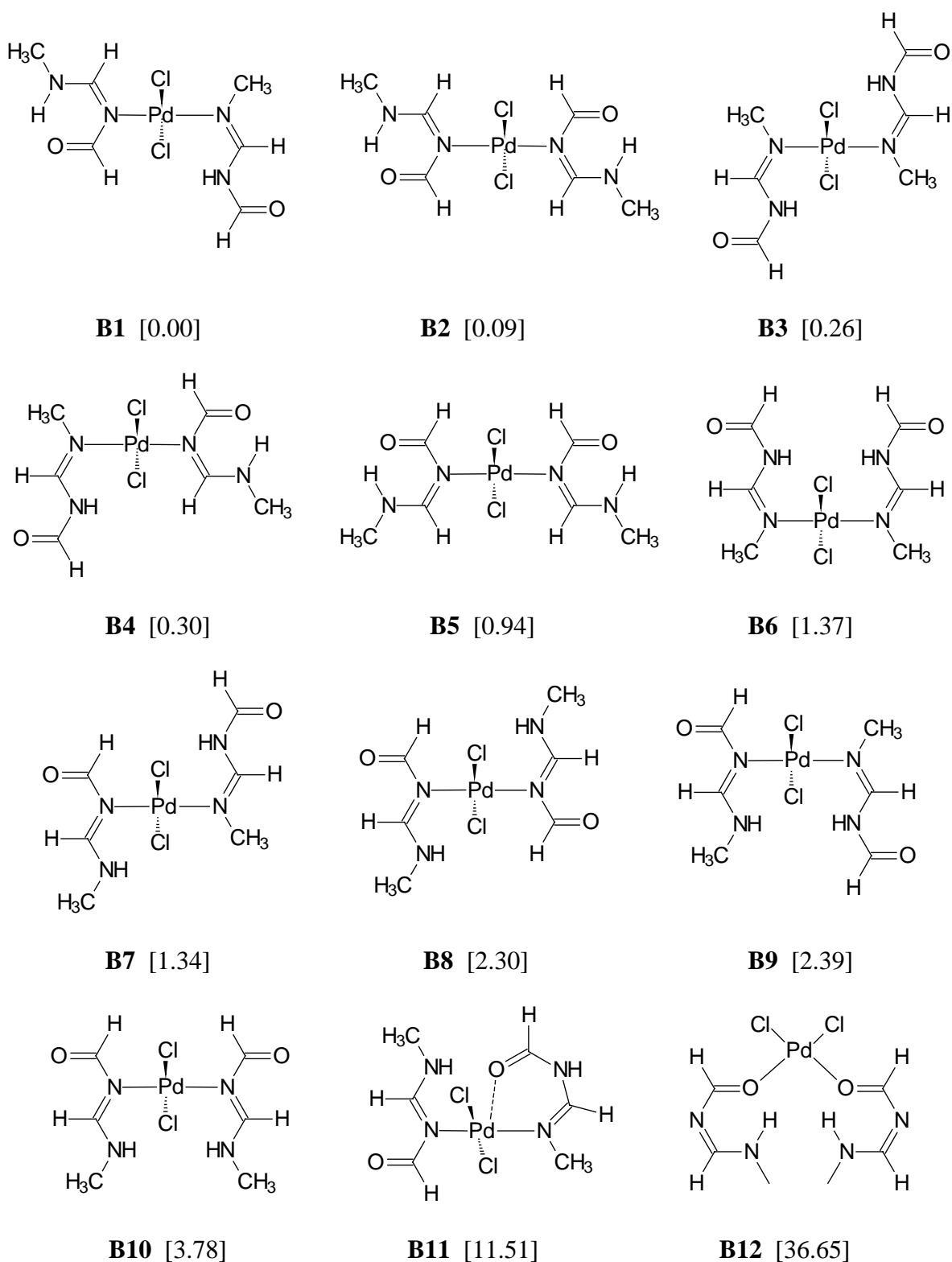
**Abbildung 7:** Berechnete Strukturen der Komplexverbindungen **A1** (links) und **A4** (rechts), (B3LYP/LANL2DZ)

Ein deutlicher Unterschied zu den Strukturen, die Palladium(II)-Verbindungen normalerweise ausbilden, ist erkennbar. Das zentrale Palladiumion ist nur dreifach und nicht vierfach koordiniert. Die Koordinationsgeometrie um das Metallzentrum ist annähernd T-förmig mit (N,Pd,Cl)-Winkeln von 94.1 und 97.0° (Verbindung **A1**). Eine dreifache Koordination des Palladium(II)-ions ist chemisch eher unwahrscheinlich. Die Modellrechnungen zu den Mono(amidin)palladium-Komplexen sind damit sehr stark vereinfacht. Sie sind nur geeignet, um bevorzugte Geometrien der Liganden zu ermitteln und die verschiedenen Koordinationszentren zu vergleichen. Die experimentell gefundenen Koordinationsverbindungen der sekundären *N*-Acylamidine (**2**) mit Palladium(II)-chlorid sind 2:1 Komplexe aus zwei Äquivalenten der monodentaten, organischen Liganden und dem Palladiumchlorid-Zentrum (vergleiche C.2.1). Im folgenden werden die Ergebnisse zu Modellrechnungen mit 2:1 Komplexen aus sekundären *N*-Acylamidinen (**2**) und Palladium(II)-chlorid erläutert.

### B.3.3 Bis(amidin)palladium-Komplexe

Die Berechnung von Strukturen und Energien von Komplexen, die aus zwei Äquivalenten Ligand und einem Metallzentrum bestehen, erfolgt – wie im Abschnitt B.3.2 – anhand einfacher Modellkomplexe aus sekundärem *N*-Acylamidin (**2**) und Palladium(II)-chlorid. Die Struktur der Modellverbindungen orientiert sich am Aufbau der synthetisierten Komplexe **C1**, **C2** und **C3** (vergleiche C.2.1, Seite 45). Das Palladiumzentrum in den Modellkomplexen ist vierfach koordiniert, die acylierten Amidine sind jeweils einzähnige Liganden. Die quadratisch-planare Koordinationsgeometrie entspricht dem Aufbau üblicher Palladium(II)-Komplexe.

Zur Berechnung wurden unterschiedliche Startstrukturen vorgegeben. Für die Modellkomplexe aus zwei Liganden und einem Metallzentrum ist eine Vielzahl von Permutationen mit verschiedenen Koordinationszentren und Ligandenkonformationen denkbar. Einen Überblick über mögliche Strukturen der 2:1 Komplexe gibt Abbildung 8. Dort sind der Aufbau und die mit DFT-Rechnungen bestimmten relativen Energien von zwölf Beispielen aufgeführt. Die Reihenfolge der Komplexe **B1** bis **B12** entspricht weitgehend der Abfolge der Energien.



**Abbildung 8:** Aufbau der Modellkomplexe **B1** bis **B12**, die relativen Energien sind in Klammern angegeben (B3LYP/LANL2DZ,  $E_{rel}$  in kcal/mol)

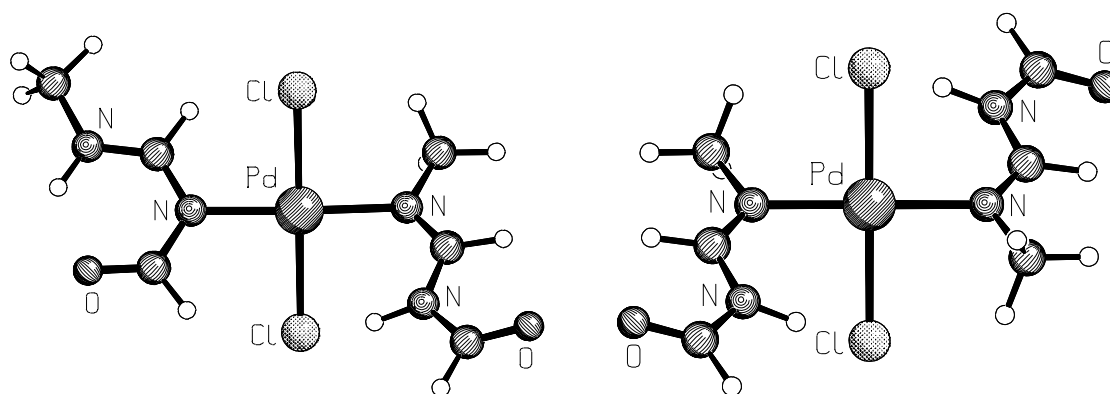


Der energetisch günstigste Komplex bei den Rechnungen mit dem Basissatz LANL2DZ ist die Modellverbindung **B1**. Die Koordination des Metallzentrums wird bei einem Liganden über das acylierte Amidinstickstoffatom ausgebildet. Im Liganden liegt eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Amidinproton und dem Carbonylsauerstoffatom vor. Der zweite Ligand koordiniert das Palladiumion über das methylsubstituierte Stickstoffatom, zusätzlich kommt es zu einer Wechselwirkung des Säureamid-Protons mit einem Chloridion, der H-Cl-Abstand beträgt 2.319 Å.

Der Modellkomplex **B2** besitzt annähernd die gleiche Bildungsenergie wie **B1**. Bei **B2** wird das Metallion über die acylierten Amidinstickstoffatome der Liganden koordiniert. In beiden Liganden liegt eine Wasserstoffbrücke vom Amidinproton zum Carbonylsauerstoffatom vor.

Der Aufbau der Modellverbindung **B3** mit einer zweifachen monodentaten Koordinierung des Palladiumchlorids über iminischen Stickstoffzentren und einer antiparallelen Anordnung der Liganden entspricht dem der synthetisierten *N*-Acylamidin-Palladiumkomplexe. Der Komplex **B3** ist symmetrisch aufgebaut. Zwei *N*-Acylamidin-Liganden komplexieren das Zentralmetall jeweils über das alkylsubstituierte Stickstoffatom. In der Struktur ergeben sich Wechselwirkungen zwischen den Amidin-Wasserstoffatomen und den Chloridionen des Palladiumsalzes, der H-Cl-Abstand beträgt 2.326 Å. Die Modellverbindung **B3** besitzt eine relative Energie von 0.26 kcal/mol, im Vergleich zu **B1** und **B2** ist sie damit nur geringfügig energiereicher.

In Abbildung 9 wird der räumliche Aufbau der Modellkomplexe **B1** und **B3** verglichen. **B1** ist die Modellverbindung mit der niedrigsten berechneten Bildungsenthalpie (B3LYP/LANL2DZ). Die Koordinationsgeometrie des Modellkomplexes **B3** entspricht dem der synthetisierten *N*-Acylamidin-Palladiumkomplexe.



**Abbildung 9:** Berechnete Struktur der Komplexverbindung **B1** (links) und **B3** (rechts), (B3LYP/LANL2DZ)

Die weiteren berechneten Modellkomplexe sind weniger günstig als die oben diskutierten Verbindungen **B1** bis **B3**. Während die Bildungsenthalpien der Komplexe **B4**, **B5**, **B6** und **B7** annähernd denen der Modellverbindungen mit minimaler Energie entsprechen, sind die im unteren Teil der Abbildung 8 gezeigten Komplexe zum Teil wesentlich energiereicher. Die Strukturen und Koordinationsgeometrien der Komplexe **B8** bis **B12** sind in den Rechnungen deutlich ungünstiger. Den energiereichsten aller berechneter Komplexe stellt **B12** dar ( $E_{rel} = 36.65$  kcal/mol). Die *cis*-Koordinierung des Palladiumions erfolgt über die Carbonylsauerstoffatome beider Liganden. Aber auch die Struktur **B11** ist mit einer relativen Energie von 11.51 kcal/mol deutlich ungünstiger als die anderen Modellverbindungen. In **B11** wurde eine fünffache Koordinierung des Palladiumions simuliert.

Insgesamt bestätigt sich, was auch die Rechnungen zu den Mono(amidin)palladium-Komplexen zeigen. Die jeweils monodentate Metallkoordinierung über ein iminisches Stickstoffzentrum des sekundären *N*-Acylamidins (**2**) ist energetisch bevorzugt.

In weiteren DFT-Rechnungen wurden die Strukturen der fünf Modellkomplexe **B1** bis **B5** mit höheren Basissatzkombinationen optimiert. Bei den erneuten Berechnungen wurden Kombinationen aus dem Pseudopotentialbasissatz LANL2DZ und 6-31+G\* bzw. 6-31+G\*\* verwendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgelistet.

**Tabelle 2:** Relative Energien (in kcal/mol) für die Modellkomplexe **B1** bis **B5**, B3LYP-Rechnungen mit verschiedenen Basissatzkombinationen

	LANL2DZ	6-31+G*/LANL2DZ	6-31+G**/LANL2DZ
<b>B1</b>	0.00	1.24	1.19
<b>B2</b>	0.09	2.76	2.67
<b>B3</b>	0.26	0.00	0.00
<b>B4</b>	0.30	1.59	1.52
<b>B5</b>	0.94	3.43	3.03

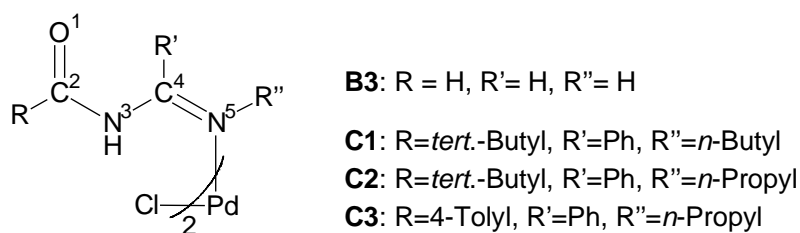
Das Ergebnis dieser Berechnungen ist, daß nunmehr die Struktur **B3** das relative energetische Minimum darstellt. Auch sind die energetischen Unterschiede zu den anderen Strukturen deutlicher ausgeprägt. Die mit den besseren Basissatzkombinationen berechneten Ergebnisse stimmen damit besser mit den tatsächlich gefundenen Komplexgeometrien überein.

Die mit verschiedenen Basissätzen berechnete Struktur **B3** wird im folgenden Abschnitt mit den experimentellen Daten der Röntgenstrukturen verschiedener *N*-Acylamidin-Palladiumkomplexe verglichen.

### B.3.4 Vergleich von berechneten und experimentellen Strukturen

Die Ergebnisse der quantenmechanischen Rechnungen zum Komplexaufbau wurden mit den Strukturen der synthetisierten Metallkomplexe verglichen und bewertet. Der Vergleich von berechneten und experimentell bestimmten Strukturen ist bedeutsam, weil die *N*-Acylamidin-Palladiumkomplexe eine hohe katalytische Aktivität für C-C-Kupplungsreaktionen besitzen. Die Optimierung der Katalysatorstrukturen für eine Erhöhung der katalytischen Aktivität oder der Selektivität könnte zukünftig auch von quantenchemischen Rechnungen flankiert werden.

Die Substitutionsmuster der berechneten Verbindung **B3** und der Komplexe **C1**, **C2** und **C3** sind in Abbildung 10 gezeigt.



**Abbildung 10:** Substitutionsmuster des berechneten Komplexes **B3** und der synthetisierten Verbindungen **C1**, **C2** und **C3**

In Tabelle 3 sind relevante Strukturdaten zu dem mit verschiedenen Basissätzen berechneten Modellkomplex **B3** und den Komplexen **C1**, **C2** und **C3** aufgelistet. Die Länge der koordinativen Bindungen und die Atomabstände im *N*-Acylamidin-Grundgerüst sowie zwei Winkel sind angegeben.

**Tabelle 3:** Vergleich ausgewählter Strukturdaten der berechneten Verbindung **B3** mit den Röntgenstrukturen der Komplexe **C1**, **C2** und **C3**

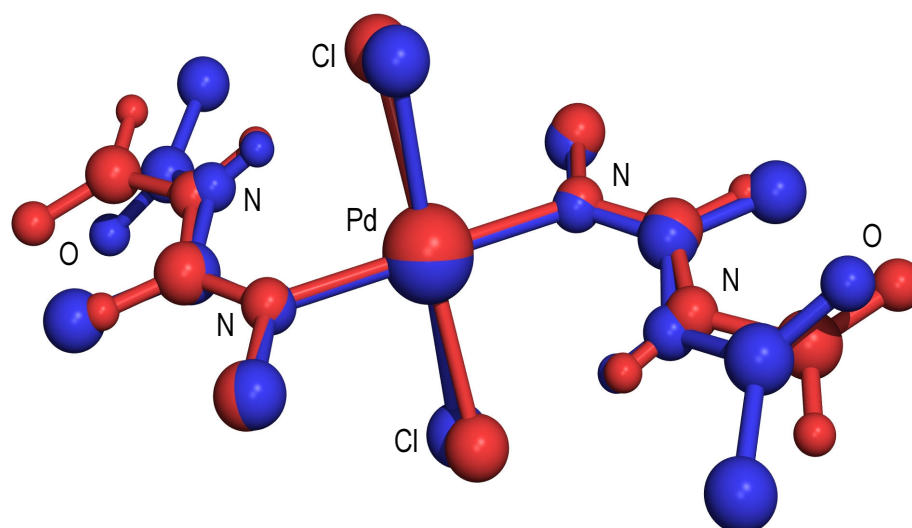
Verbindung Basissatz	$r(\text{Pd}, \text{N}^5)$ Å	$r(\text{Pd}, \text{Cl})$ Å	$r(\text{C}^4, \text{N}^5)$ Å	$r(\text{N}^3, \text{C}^4)$ Å	$\alpha$	$\theta$
<b>B3</b> LANL2DZ	2.064	2.430	1.300	1.381	124.9°	8.9°
<b>B3</b> 6-31+G*/LANL2DZ	2.079	2.380	1.284	1.370	124.7°	7.8°
<b>B3</b> 6-31+G**/LANL2DZ	2.080	2.381	1.285	1.370	124.7°	8.0°
<b>C1</b> (Röntgenstruktur)	2.035	2.305	1.289	1.387	122.7°	12.5°
<b>C2</b> (Röntgenstruktur)	2.041	2.302	1.288	1.388	122.2°	15.8°
<b>C3</b> (Röntgenstruktur)	2.037	2.304	1.289	1.380	123.4°	15.5°

$$\alpha = \angle(\text{Pd}, \text{N}^5, \text{C}^4); \theta = \angle(\text{Pd}, \text{N}^5, \text{C}^4, \text{N}^3)$$

Die Übereinstimmung der berechneten Strukturen mit den Röntgenstrukturen ist recht gut. Die Bindungslängen entsprechen sich bis auf wenige Hundertstel Ångström. Die Bindungswinkel innerhalb der Amidinkette werden von den Rechnungen um etwa zwei Grad größer als in den Röntgenstrukturen bestimmt. Die Diederwinkel unterscheiden sich um mehrere Grad, sie sind allerdings auch im Vergleich der Röntgenstrukturen untereinander nicht sehr einheitlich. Es bleibt festzustellen, daß die Berechnungen mit höheren Basissätzen nicht nur

die richtige Komplexstruktur, sondern auch insgesamt richtige Bindungsgeometrien vorher-sagen.

Ein qualitativer Vergleich der berechneten Struktur **B3** mit der Röntgenstruktur des Komplexes **C1** ist in Abbildung 11 gezeigt. In der Graphik wurden die Grundkörper von **B3** und **C1** übereinander projiziert. Die Daten zur berechneten Struktur sind der DFT-Rechnung mit der Basissatzkombination 6-31+G\*\*/LANL2DZ entnommen. Zur besseren Unter-scheidung von berechneter Struktur und Röntgenstruktur wurde der Modellkomplex **B3** rot eingefärbt, der Grundkörper der Röntgenstruktur von **C1** ist in blauer Farbe dargestellt. Um die Darstellung zu vereinfachen, ist bei **C1** von den Substituenten der Liganden jeweils nur ein Kohlenstoffatom gezeigt. Weiterhin sind die Wasserstoffatome der endständigen Methylgruppen nicht abgebildet.



**Abbildung 11:** Modellkomplex **B3** (B3LYP/6-31+G\*\*/LANL2DZ, rot) und Grundkörper des Komplexes **C1** (Röntgenstruktur, blau)

In der Abbildung ist zu erkennen, daß die grundsätzliche Komplexgeometrie von der quantenchemischen Rechnung korrekt wiedergegeben wird. Die Bindungslängen und -winkel im direkten Umfeld des Palladium-Zentralions stimmen gut mit den Daten der Röntgenstruktur überein. Es ist allerdings auch ersichtlich, daß die weiteren Bindungswinkel in der *N*-Acylamidin-Kette bei der berechneten Struktur zu groß sind. Das führt dazu, daß die endständigen Carbonylgruppen nicht mehr deckungsgleich sind. Deutlich verschieden in Rechnung und Röntgenstruktur ist die N-H-Bindung, deren Länge in der Röntgenstruktur um etwa 0.2 Å unterschätzt wird.

Insgesamt ist die Übereinstimmung von Rechnung und Experiment bemerkenswert gut, obwohl sich die Rechnungen auf isolierte Moleküle in der Gasphase beziehen, wogegen die Röntgenstrukturen den Aufbau der Komplexe im Kristallgitter abbilden. Sowohl die Koordinationsgeometrie mit einer zweifach monodentaten Komplexierung des Zentralteilchens, als auch die wichtigsten Bindungslängen und -winkel können mit den Rechnungen gut beschrieben werden.

Die Weiterentwicklung der quantenchemischen Methoden wird in Zukunft noch genauere Rechenergebnisse auch für Berechnungen mit Übergangsmetallverbindungen ermöglichen. Insbesondere die Entwicklung besserer Pseudopotential-Basissätze könnte entscheidende Fortschritte in der quantenmechanischen Behandlung von komplexchemischen Fragestellungen bringen.

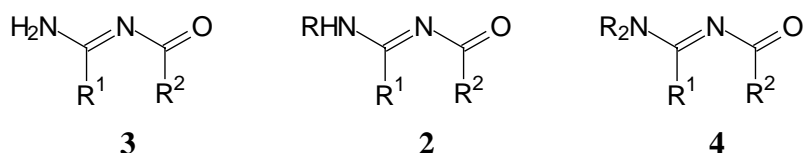
## C Allgemeiner Teil

### C.1 Ligandensynthese

#### C.1.1 *N*-Acylamidine (1)

##### C.1.1.1 Einführung

*N*-Acylamidine (**1**) sind einfach zu synthetisierende und stabile Verbindungen. Sie lassen sich als kurzkettinge Modellverbindungen für 1-Oxa-substituierte Oligonitrile betrachten, als 4-Amino-1-oxa-3-azabutadiene. Die Stoffklasse der *N*-Acylamidine (**1**) wird nach der Anzahl der Substituenten, die die Amidin-Stickstoffzentren tragen, unterteilt (Abbildung 12).



**Abbildung 12:** Allgemeine Form primärer, sekundärer und tertiärer *N*-Acylamidine

Bei den primären *N*-Acylamidinen (**3**) ist ein Wasseratom des Amidins durch die Acylfunktion substituiert. Primäre *N*-Acylamidine (**3**) besitzen folglich eine freie Aminofunktion. Wird ein weiteres Aminoproton substituiert, z. B. durch einen Alkylrest, erhält man die sekundären *N*-Acylamidine (**2**). Eine Vielzahl von *N*-Acyl-*N'*-alkylamidinen (**2**) sind in dieser Arbeit beschrieben. Tertiäre *N*-Acylamidine (**4**) besitzen keine freien Aminoprotonen. Im Rahmen der *Diplomarbeit* wurden mehrere *N*-Acyl-*N',N'*-dialkylamidine (**4**) synthetisiert.<sup>[21]</sup>

Die Komplexbildungseigenschaften primärer und tertiärer acylierter Amidine wurden während der *Diplomarbeit* untersucht.<sup>[21,22]</sup> Es zeigte sich, daß die primären *N*-Acylamidine (**3**) für eine Komplexbildung mit Kupfer(II)-ionen gut geeignet sind, während sich mit tertiären *N*-Acylamidinen (**4**) keine stabilen Komplexverbindungen ausbildeten. Die Komplexbildungsreaktion mit sekundären *N*-Acylamidinen (**2**) wurde in dieser Dissertation untersucht (siehe Kapitel C.2.1).

##### C.1.1.2 Darstellung

Es gibt mehrere Synthesewege für die Darstellung von *N*-Acylamidinen (**1**). Die ersten Synthesen von primären *N*-Acylamidinen (**3**) wurden vor über 100 Jahren durchgeführt.

*Pinner* stellte bereits 1889 *N*-Benzoylbenzamidin aus Benzamidin-hydrochlorid und Benzoessäureanhydrid in Natronlauge dar.<sup>[23]</sup> Wenige Jahre später gelang *Titherley* und *Hughes* die Synthese weiterer Derivate des *N*-Benzoylbenzamidins aus Benzamidin und Estern substituierter Benzoessäuren.<sup>[24]</sup> Weitere Syntheserouten gehen von Oxadiazolen aus, die reduziert werden, oder es werden Kupplungsreaktionen mit Amidinen und Nitrilen durchgeführt.<sup>[25]</sup> Eine präparativ sehr einfache Synthesestrategie für primäre *N*-Acylamidine (**3**) stammt aus der Arbeitsgruppe *Katritzky*.<sup>[26]</sup> Die *N*-Acylamidine (**1**) werden dabei aus Amidin-hydrochloriden und Säurechloriden hergestellt. Die Umsetzung erfolgt in wässrigem Aceton in Anwesenheit der Hilfsbase Natronlauge. Die Reaktionsprodukte Amidin-hydrochlorid und die organischen Säurechloride sind in großer Anzahl und Reinheit verfügbar. Die Acylierung im zweiphasigen System verläuft in guten bis quantitativen Ausbeuten. Die Synthese nach *Katritzky* hat sich in unserer Arbeitsgruppe bewährt und wurde auch im Rahmen dieser Arbeit zur Darstellung des primären *N*-Acylamidins *N*-Pivaloylbenzamidin (**3a**) verwendet.<sup>[27,28]</sup>

Die Darstellung der sekundären *N*-Acylamidine (**2**) kann über die gleiche Syntheseroute erfolgen. In Anlehnung an die Methode von *Katritzky* können auch substituierte Amidine in guten bis quantitativen Ausbeuten acyliert werden.

Die Vorstufen, *N*-alkylierte Amidine (**5**), lassen sich auf verschiedenen Wegen darstellen. *Oxley et al.* synthetisieren *N*-alkylierte Amidine (**5**) aus Nitrilen und Aminen.<sup>[29]</sup> Die Reaktion verläuft über einen nukleophilen Angriff desamins auf das Kohlenstoffatom des durch eine Lewis-Säure aktivierten Nitrils. Dabei werden reaktive Lewis-Säuren wie Aluminiumtrichlorid oder Zinkchlorid verwendet. Mit Hilfe dieser Reaktion wurde mehrere primäre und sekundäre Amidine von *P. Luthardt* synthetisiert.<sup>[30]</sup>

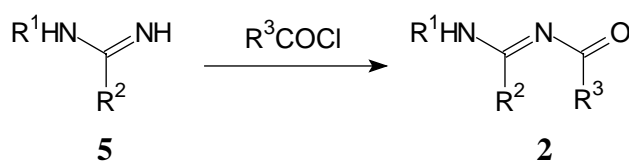
Einen eleganten Reaktionsweg zu *N*-alkylierten Amidinen (**5**) stellt die Umsetzung eines lithiiertenamins mit einem Nitril dar. Dabei wird ein primäres oder sekundäres Amin mit Butyllithium deprotoniert und greift anschließend das Kohlenstoffatom des Nitrils nukleophil an.<sup>[21]</sup> *Konakahara* berichtet über eine vergleichbare Reaktion als unerwünschte Nebenreaktion bei einer Umsetzung von Oximen unter Basenkatalyse.<sup>[31]</sup> Die Amidinsynthese aus lithiiertem Amin und Nitril hat sich in unserer Arbeitsgruppe in mehrfacher Hinsicht bewährt. Eine Vielzahl von Aminen und Nitrilen konnte – weitgehend unabhängig vom Substitutionsmuster – problemlos zu Amidinen umgesetzt werden. Die Ausbeuten sind höher als bei der



vergleichbaren Reaktion unter Lewis-Säure-Katalyse, und die Aufarbeitung ist besonders einfach, da keine Hydroxidfällungen durch Lewis-Säuren auftreten.

Während von den primären *N*-Acylamidinen (**3**) sehr viele Derivate beschrieben sind, ist die Stoffklasse der acylierten, sekundären Benzamide (**2**) bislang fast unbekannt. Lediglich zwei Derivate von substituierten *N*-Benzoyl-benzamiden werden in der Literatur erwähnt. Das *N*-Benzoyl-*N'*-ethylbenzamidin wurde von zwei Forschergruppen im 19. Jahrhundert dargestellt.<sup>[32]</sup> Das zweite bekannte *N*-Acyl-*N'*-alkylbenzamidin (**2**), *N*-Benzoyl-*N'*-methylbenzamidin, wurde 1977 von *Sykes et al.* synthetisiert.<sup>[33]</sup> Von beiden Verbindungen ist lediglich die Synthese beschrieben, über eine weitere Anwendung ist nichts berichtet. In dieser Arbeit wird nun erstmalig der systematische Zugang zu einer großen Bandbreite von verschieden substituierten sekundären *N*-Acylamidinen (**2**) vorgestellt. Eine Übersicht über die im Rahmen dieser Arbeit erstmalig synthetisierten, sekundären *N*-Acylamide (**2**) gibt Tabelle 4.

**Tabelle 4:** Sekundäre *N*-Acylamide (**2**)



Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Ausbeute
<b>2a</b>	<i>n</i> -Propyl	Phenyl	<i>tert.</i> -Butyl	66 %
<b>2b</b>	<i>n</i> -Propyl	Phenyl	4-Tolyl	89 %
<b>2c</b>	<i>n</i> -Butyl	Phenyl	<i>tert.</i> -Butyl	85 %
<b>2d</b>	<i>n</i> -Butyl	Phenyl	Ph	88 %
<b>2e</b>	<i>tert.</i> -Butyl	Phenyl	<i>tert.</i> -Butyl	97 %
<b>2f</b>	<i>tert.</i> -Butyl	Phenyl	4-Tolyl	88 %

### C.1.1.3 Spektroskopische Eigenschaften

Die charakteristischen spektroskopischen Eigenschaften der primären und tertiären *N*-Acylamide sind in mehreren Diplomarbeiten und Dissertationen unserer Arbeitsgruppe sowie in der Originalliteratur bereits ausführlich diskutiert worden.<sup>[21,27,30]</sup> Die Eigenschaften der neu synthetisierten sekundären *N*-Acylbenzamide (**2**) unterscheiden sich nur geringfügig von

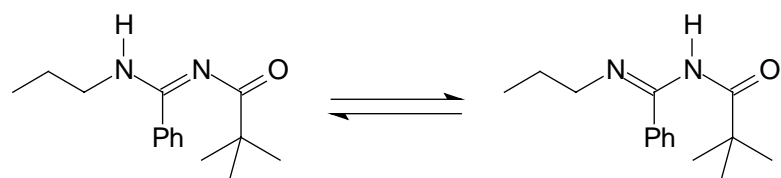
denen der bekannten *N*-Acylamide (**1**), so daß an dieser Stelle nur kurz darauf eingegangen wird.

### IR-Spektroskopie

Die symmetrischen und asymmetrischen (N-H)-Streckschwingungen der sekundären *N*-Acylbenzamide (**2**) ergeben im IR-Spektrum erwartungsgemäß Banden mittlerer bis starker Intensität zwischen 3300 und 3200 cm<sup>-1</sup>.<sup>[34]</sup> Die (C-H)-Valenzschwingungen der aromatischen und aliphatischen Protonen der Amidin-Substituenten sind im üblichen Wellenzahlenbereich zu messen. Die Carbonylfunktion der acylierten Amidine ist anhand ihrer sehr starken Absorption um etwa 1610 cm<sup>-1</sup> zu identifizieren. Die Lage der Carbonylbande liegt im Vergleich zu den (C=O)-Absorptionen der Säureamide, die bei 1670 bis 1630 cm<sup>-1</sup> auftreten, bei kleinen Wellenzahlen.<sup>[35]</sup> Diese Verschiebung beim Amidin kann mit der Konjugation der  $\pi$ -Elektronen der Carbonyl- und der Amidindoppelbindung erklärt werden. Die Konjugation verringert tendenziell die Elektronendichte und damit die Bindungsstärke der (C=O)-Bindung. Das Signal der (C=N)-Streckschwingung ist im Wellenzahlenbereich der Carbonylabsorption zu erwarten. Die (C=N)-Bande wird meist vom Signal der Carbonylschwingung überdeckt. Nur in seltenen Fällen ist die Absorption im Spektrum als Schulter der Carbonylbande bei etwa 1630 cm<sup>-1</sup> zu erkennen.

### <sup>1</sup>H NMR-Spektroskopie

Die <sup>1</sup>H NMR-Spektren der sekundären *N*-Acylbenzamide (**2**) weisen die für Protonen typischen Signallagen auf. Die Protonen aliphatischer Substituenten absorbieren bei etwa 1.50 bis 2.00 ppm. Die Signale der zum Stickstoffatom  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffatome finden sich erwartungsgemäß bei chemischen Verschiebungen von 3.20 bis 3.80 ppm.<sup>[35]</sup> Weiterhin sind die Signale der Protonen aromatischer Reste bei 7.00 bis 8.00 ppm zu erkennen. Eine Besonderheit im Spektrum der sekundären *N*-Acylamide (**2**) stellen die Absorptionen des Amidin-Protons dar. Obwohl in der Verbindung nur ein NH-Proton vorhanden ist, treten in den <sup>1</sup>H NMR-Spektren bei Raumtemperatur im Regelfall zwei Banden für das Proton auf. Die verbreiterten Signale sind bei etwa 5.50 ppm und 11.50 ppm zu messen und besitzen ein Flächenverhältnis von zumeist etwa neun zu eins. In der Lösung des Amidins liegt ein Gleichgewicht verschiedener Tautomere vor. Beim sekundären *N*-Acylamidin (**2**) kann das mobile Proton des Amidins an das aliphatisch substituierte oder an das acylierte Stickstoffatom gebunden sein (Abbildung 13).



**Abbildung 13:** Tautomerie bei sekundären *N*-Acylamidinen (**2**) am Beispiel von **2a**

Röntgenstrukturanalysen von primären *N*-Acylamidinen (**3**) zeigen, daß im Feststoff das Tautomer mit alternierenden Doppelbindungen bevorzugt ist, also eine freie Amino- und eine acylierte Iminofunktion vorliegen.<sup>[36]</sup> Dies ist auch in der Röntgenstruktur von *N*-(4-Methylbenzoyl)-*N'*-*tert.*-butylbenzamidin (**2f**) der Fall (siehe Anhang, G.1). Das Amidintautomer mit Doppelbindungen in 1,3-Stellung sollte auch in der Lösung der Verbindung im Überschuß vorliegen und bedingt somit höchstwahrscheinlich das intensitätsstärkere <sup>1</sup>H NMR-Signal bei 5.50 ppm. Das Tautomer, bei dem sich die Doppelbindungen in 1,4-Stellung befinden, ruft den Peak um 11.50 ppm hervor. Das Vorliegen der Tautomerie bei sekundären *N*-Acylamidinen (**2**) spielt eine wichtige Rolle bei der Verwendung dieser Verbindungen als Komplexliganden (vergleiche C.2.1).

### <sup>13</sup>C NMR-Spektroskopie

In den <sup>13</sup>C NMR-Spektren der sekundären *N*-Acylbenzamidine (**2**) ergeben die aliphatischen Reste Signale zwischen 10.0 und 40.0 ppm. Kohlenstoffatome, die benachbart zum Amidinstickstoffatom sind, weisen Verschiebungen von 45.0 bis 50.0 ppm auf. Die Kohlenstoffatome aromatischer Substituenten bedingen Absorptionen bei 125.0 bis 140.0 ppm. Wichtig sind die Signale der Amidin- und der Carbonylkohlenstoffatome. Bei den sekundären *N*-Acylamidinen (**2**) sind die Absorptionen der Amidinkohlenstoffatome bei chemischen Verschiebungen von etwa 160.0 ppm zu messen. Die Carbonylkohlenstoffatome ergeben Signale um 175.0 ppm, was ein relativ kleiner Wert für Carbonylgruppen ist.

### Massenspektrometrie

In den Elektronenstoß-Massenspektren der sekundären *N*-Acylamidine (**2**) sind im Regelfall die Molekülpeaks der unzersetzten, ionisierten Verbindung zu finden. Als Basispeak tritt in den Spektren zumeist das Signal eines aus der  $\alpha$ -Spaltung benachbart zum Amidinstickstoffatom resultierenden Fragmentes auf.

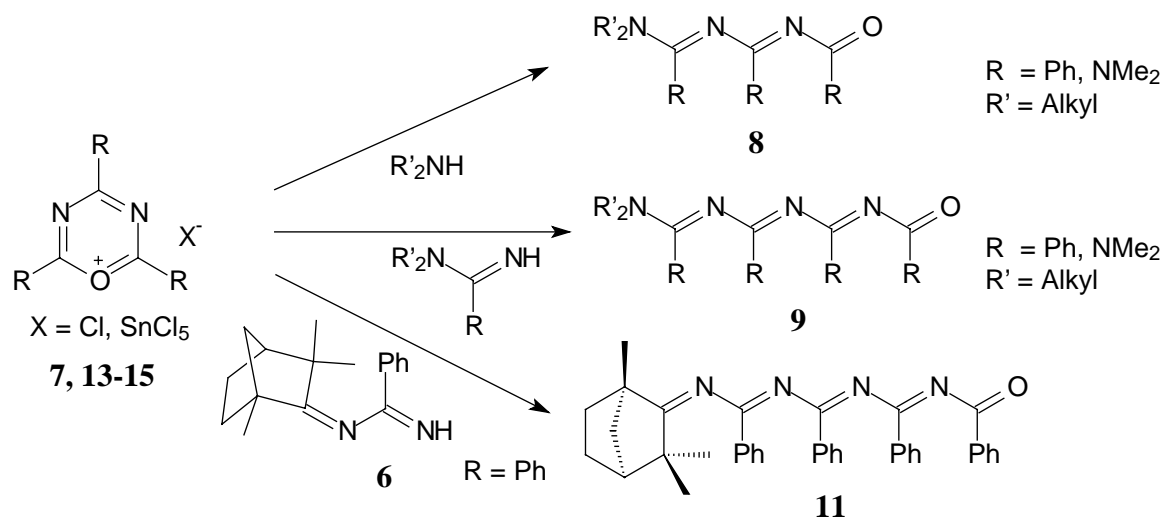
*N*-Acylamidine (**1**) sind als unkomplizierte Modellverbindungen für Oligonitrile zur Untersuchung der Komplexbildung sehr gut geeignet. Am Beispiel der acylierten Amidine kann mehr über kritische Parameter für die Metallkomplexierung erfahren werden, wie die Art der Metallsalze, Reaktionsbedingungen und den Einfluß von verschiedenen Substituenten am organischen Liganden. Die Ergebnisse der Komplexbildungsreaktionen mit den sekundären *N*-Acylamidinen (**2**) sind in Kapitel C.2.1 beschrieben.

## C.1.2 Oligonitrile und Oligocyanamide

### C.1.2.1 Einführung

Oligonitrile sind formal die Oligomere der Nitrile,  $R-C\equiv N$ . Oligonitrile lassen sich nicht durch eine einfache Polymerisationsreaktion herstellen. Die Darstellung von Oligonitrilen mit definierter Kettenlänge ist mit polymerchemischen Methoden, wie sie beispielsweise von *D. Wöhrle* verwendet wurden, nicht möglich.<sup>[4]</sup> Ein Konzept zur Darstellung alkyl- und arylsubstituierter Oligonitrile mit festgelegter Kettenlänge wurde von *M. Buhmann* entwickelt.<sup>[7,37]</sup> Kern der Synthese ist dabei die Ringöffnung von Oxa- oder Thiadiaziniumsalzen mit Nukleophilen. Die bei dieser Reaktion gebildeten Oligonitrile tragen eine endständige Carbonyl- oder Thiocarbonylgruppe, was weitere Kettenverlängerungen, auch mit repetitiven Synthesestrategien, ermöglicht.<sup>[4,38]</sup> Im ersten Schritt erfolgt dabei beispielsweise die Aktivierung der Carbonylverbindung mit Oxoniumsalzen oder Trifluormethansulfonsäureanhydrid, woran sich eine Kondensation mit einem Stickstoffnukleophil anschließt.

Die in dieser Arbeit synthetisierten Oligonitrile wurden durch nukleophile Ringöffnungsreaktion von Oxadiaziniumsalzen dargestellt. Abbildung 14 gibt einen Überblick über die verschiedenen Produkte.



**Abbildung 14:** Synthese von 1-Oxa-substituierten Oligonitrilen

Die Ringöffnung eines Oxadiaziniumsalzes mit Aminen führt zur Synthese von 1-Oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrienen. Oligonitrile mit einer um eine (C=N)-Einheit größeren Kettenlänge werden durch die Verwendung von Imin-Nukleophilen wie Amidinen oder Guanidinen erhalten, die Reaktionsprodukte sind 1-Oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraene. Ein Decapentaen schließlich kann bei der Reaktion von lithiiertem (1*R*)-Fenchonbenzamidin (**6**) mit 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-oxadiazinium-pentachlorostannat (**7**) erhalten werden.<sup>[5,39]</sup>

Alle synthetisierten Oligonitrile und Oligocyanamide wurden in Komplexbildungsreaktionen mit Metallsalzen umgesetzt, was in späteren Abschnitten dieser Arbeit beschrieben wird.

### C.1.3 Phenylsubstituierte Oligonitrile

#### C.1.3.1 Triphenyl-Oxadiaziniumsalz (**7**)

Die Ausgangsverbindung für die Synthese von phenylsubstituierten Oligonitrilen über Ringöffnungsreaktionen ist das 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-oxadiazinium-pentachlorostannat (**7**). Arylsubstituierte Oxadiaziniumsalze sind nach einem Verfahren von *R. R. Schmidt* leicht zugänglich.<sup>[40]</sup> Dazu wird ein Gemisch aus Säurechlorid, Nitril und Lewis-Säure erwärmt. Als Lewis-Säuren werden Zinntetrachlorid, Antimonpentachlorid oder Zinndichlorid verwendet. Die Darstellung des Oxadiaziniumsalzes **7** erfolgt aus Benzoylchlorid, Benzonitril und der Lewis-Säure Zinntetrachlorid bei 150 °C. Ein Überschuß an Benzoylchlorid dient dabei als

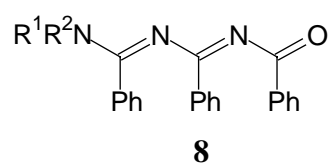
Lösungsmittel. Das Oxadiaziniumsalz **7** fällt nach Erkalten des Reaktionsgemisches als gelber Feststoff in fast quantitativer Ausbeute von 93 % aus.

### C.1.3.2 Hexatriene

#### C.1.3.2.1 Darstellung

Die Synthese der phenylsubstituierten 1-Oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatriene (**8**) erfolgt über die Ringöffnung von 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-oxadiazinium-pentachlorostannat (**7**), wie in Abbildung 14 gezeigt. Als Nukleophile werden sekundäre oder primäre Amine verwendet. Bei der Bildung des Hexatriens wird aus dem zunächst entstehenden Ammoniumion ein Proton abgespalten. Deshalb wird zur Reaktionsmischung entweder eine Hilfsbase zugefügt, oder das Amin wird vor der Umsetzung mit **7** mit Butyllithium deprotoniert. Die Reaktion von Oxadiaziniumsalzen mit sekundären Aminen wurde bereits früher in der Literatur beschrieben, mehrere Derivate phenylsubstituierter 1-Oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatriene (**8**) wurden von *Fuks et al.* synthetisiert.<sup>[41]</sup> Die Umsetzung von **7** mit Cyclohexylamin als primärem Amin wurde dagegen erstmalig durchgeführt. Das Ergebnis dieser Reaktion ist das Oligonitril **8e**, das eine Endgruppe mit Amino-Proton trägt. Insgesamt wurden mit primären und sekundären Aminen als Nukleophil fünf verschiedene Derivate phenylsubstituierter 1-Oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatriene (**8**) dargestellt (Tabelle 5).

**Tabelle 5:** Phenylsubstituierte 1-Oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatriene (**8**)



Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Ausbeute
<b>8a</b>	Ethyl	Ethyl	91 %
<b>8b</b>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		53 %
<b>8c</b>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -		77 %
<b>8d</b>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		67 %
<b>8e</b>	Cyclohexyl	H	48 %

### C.1.3.2.2 Spektroskopische Eigenschaften

Die spektroskopischen Eigenschaften der phenylsubstituierten 1-Oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatriene (**8**) mit Dialkylamino-Endgruppe wurde bereits in verschiedenen Diplomarbeiten und Dissertationen unserer Arbeitsgruppe sowie in der Originalliteratur ausführlich diskutiert. Das erstmalig dargestellte 6-Cyclohexylamino-2,4,6-triphenyl-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien (**8e**), das sich durch eine Monoalkylamino-Endgruppe auszeichnet, besitzt vergleichbare spektroskopischen Eigenschaften. Lediglich durch die Aminogruppe mit (NH)-Proton ergeben sich Besonderheiten. Die (NH)-Gruppe ist anhand einer IR-Absorption bei  $3320\text{ cm}^{-1}$  und zweier Signale im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum bei 3.75 und 5.10 ppm zu erkennen, in der Lösung liegen verschiedene Tautomere von **8e** vor. Die weiteren spektroskopischen Daten sind dem Experimentellen Teil zu entnehmen.

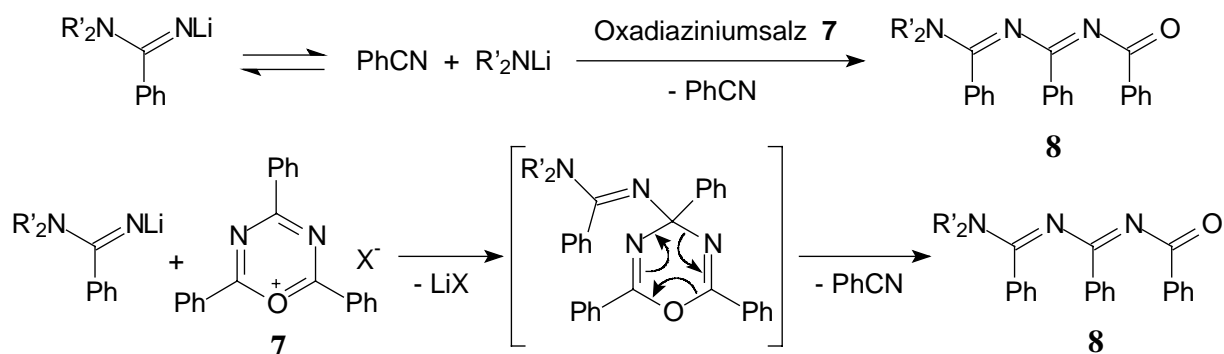
### C.1.3.3 Octatetraene

#### C.1.3.3.1 Darstellung

In früheren Arbeiten zur Synthese langkettiger Oligonitrile sind nur wenige 1-Oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraene mit Aminoendgruppen beschrieben. *N. Aust* synthetisierte ein solches Octatetraen durch Umsetzung eines ethoxy-substituierten 1-Oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraens mit Piperidin.<sup>[42,43]</sup> Die Ausbeute dieser Reaktion liegt bei 48 %, allerdings ist die Vorstufe, das ethoxy-substituierte Octatetraen, ebenfalls nur in Ausbeuten von weniger als 50 % zugänglich, so daß diese Synthesestrategie nicht besonders effizient ist. Eine direkte Darstellung der phenylsubstituierten 1-Oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraene (**9**) mit Aminoendgruppen wurde bislang noch nicht durchgeführt.

Die Darstellung der phenylsubstituierten Octatetraene (**9**) gelingt, wenn das Oxadiaziniumsalz **7** mit *N,N*-dialkylierten Amidinen umgesetzt wird. Die Amidine können entweder in einem ersten Reaktionsschritt mit Butyllithium deprotoniert werden, oder zusammen mit einer Hilfsbase wie Triethylamin direkt zu einer Suspension des Oxadiaziniumsalzes gegeben werden. Die Ausbeuten an 1-Oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen liegen zwischen 50 und 60 %. Ein Problem dieser Synthesestrategie ist, daß als Nebenprodukte durchweg Hexatriene entstehen, also Oligonitrile, die um eine (C=N)-Einheit verkürzt sind. In einer Nebenreaktion kann ein Äquivalent Benzonitril aus dem angreifenden Amidin oder einem intermediären Oxadiazinium-Amidin-Addukt abgespalten werden. In Abbildung 15 sind zwei mögliche

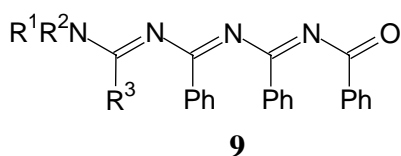
Reaktionswege gezeigt. Untersuchungen mit arylsubstituierten Amidinen erbrachten keinen eindeutigen Nachweis, inwieweit einer der beiden Reaktionswege bevorzugt ist.



**Abbildung 15:** Mögliche Nebenreaktionen bei der Umsetzung von Amidinen mit Oxadiaziniumsalzen

Als Konsequenz der Nebenreaktion zum kürzerkettigen Oligonitril ist die Gesamtausbeute an 1-Oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen verringert. Noch schwerer wiegt, daß eine aufwendige Trennung der chemisch und physikalisch sehr ähnlichen Reaktionsprodukte Hexatrien und Octatetraen erforderlich wird. Bei der Reaktion von *N,N*-dialkylierten Amidinen mit **7** wird deutlich mehr Octatetraen gebildet als die isolierte Ausbeute von 50 bis 60 %. Eine quantitative Isolierung der Octatetraene gelingt jedoch mit einfacher säulenchromatographischer Reinigung nicht – im Regelfall bleibt eine Mischfraktion aus Octatetraen und Hexatrien zurück. Dennoch stellt das hier beschriebene Verfahren einen recht einfachen und generellen Zugang zu 1-Oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraenen dar. Eine Vielzahl von Substitutionsmöglichkeiten sind dabei für die Amidin-Endgruppe möglich. Vier verschiedene Derivate der phenylsubstituierten 1-Oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraene (**9**) wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmalig synthetisiert und vollständig charakterisiert (Tabelle 6).



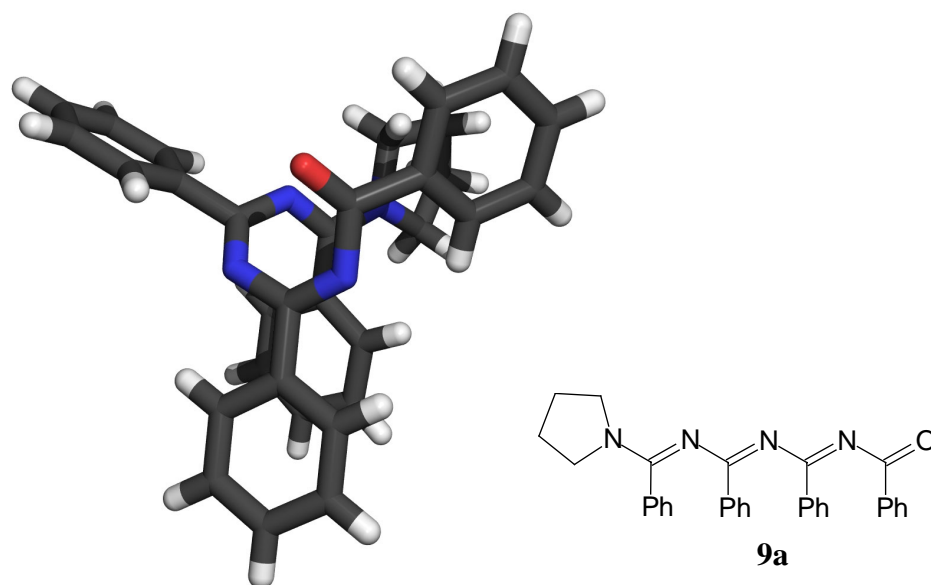
**Tabelle 6:** Phenylsubstituierte 1-Oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraene (**9**)

Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Ausbeute
<b>9a</b>	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -		Phenyl	54 %
<b>9b</b>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OC <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -		Phenyl	51 %
<b>9c</b>	Ethyl	Ethyl	4-Tolyl	50 %
<b>9d</b>	Ethyl	Ethyl	4-Methoxyphenyl	62 %

Die Strukturen von drei dieser Verbindungen, **9a**, **9b** und **9c**, konnten röntgenographisch bestimmt werden (vergleiche Anhang). Als Beispiel werden im folgenden der Aufbau und die strukturellen Besonderheiten von 8-Pyrrolidino-2,4,6,8-tetraphenyl-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen (**9a**) diskutiert.

#### C.1.3.3.2 Synthese und Struktur von **9a**

Das Octatetraen **9a** wird durch Umsetzung des Oxadiaziniumsalzes **7** mit dem *N,N*-di-alkylierten Amidin 1-Benzimidoyl-pyrrolidin (**10**) synthetisiert und durch Säulenchromatographie gereinigt. Nach einer Umkristallisation aus Chloroform und Petrolether konnten Einkristalle von **9a** erhalten werden. **9a** kristallisiert im orthorhombischen Kristallsystem. Die Strukturlösung und -verfeinerung ergibt für das Octatetraen die Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> (Nr. 19), die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül. Nach abschließenden Verfeinerungszyklen ergaben sich Residualwerte von  $R=0.040$  bzw.  $R_w^2=0.099$ , der „Goodness of Fit“-Wert betrug 1.058. Die Struktur des Oligonitrils **9a** ist in Abbildung 16 dargestellt. Das 8-Pyrrolidino-2,4,6,8-tetraphenyl-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen (**9a**) liegt in einer offenkettigen Form vor, im Feststoff bildet sich eine helikale Struktur aus.



**Abbildung 16:** Helikale Anordnung von **9a** im Festkörper (Kristallstruktur)

Die Bindungslängen im Octatetraen **9a** liegen insgesamt im üblichen Längenbereich. Die Länge der Carbonylgruppe beträgt 1.222(2) Å, die C=N-Bindungen messen 1.292(3), 1.295(2) und 1.310(2) Å und sind damit geringfügig länger, als der Standardwert iminischer Doppelbindungen (1.28 Å).<sup>[44]</sup> Die C-N-Einfachbindungen sind mit 1.336(2) bis 1.367(2) Å etwas kürzer als typische Amid-C-N-Bindungen, deren Länge meist mit 1.38 Å beschrieben wird. Der Diederwinkel von der Carbonylgruppe bis zur benachbarten C=N-Gruppe beträgt 45.0°, der Winkel der C=N-Gruppe zur folgenden C=N-Gruppe ist 48.6°, und der Torsionswinkel zwischen den beiden letzten C=N-Gruppen der Oligonitrilkette mißt 39.5°. Die Bindungslängen und Torsionswinkel zeigen, daß die Konjugation zwischen den einzelnen Doppelbindungen der Kette nur sehr wenig ausgeprägt ist. Die Doppelbindungen zeigen eher die Eigenschaften isolierter Doppelbindungen. Ein Austausch der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome mit unbesetzten  $\pi^*$ -Orbitalen der benachbarten Doppelbindungen führt zu der beobachteten Verdrillung der Oligonitrilkette, damit eine positive Überlappung der beteiligten Orbitale ermöglicht wird. Diese n- $\pi^*$ -Wechselwirkung ist eine Ursache für den helikalen Aufbau von **9a** und überwiegt gegenüber einer  $\pi$ - $\pi^*$ -Wechselwirkung der Doppelbindungselektronen, die planare Strukturen begünstigen würde. Ein anderer Grund für den helikalen Aufbau der Oligonitrile ist darin zu sehen, daß die Substituenten an der Nitrilkette sich bei planaren Strukturen sterisch ungünstig anordnen müßten. So ist beispielsweise auch von substituierten Polyacetylenen bekannt, daß sie helikale Strukturen im Festkörper bevorzugen.<sup>[6]</sup>

### C.1.3.3.3 Spektroskopische Eigenschaften

#### IR-Spektroskopie

Im IR-Spektrum vom 1-Oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen **9a** sind die Absorptionen der aromatischen und aliphatischen (C-H)-Gruppen bei üblichen Wellenzahlen um  $3000\text{ cm}^{-1}$  zu messen. Die Carbonylfunktion sowie die Iminogruppen sind als intensitätsstarke Signale bei etwa  $1650\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Weitere charakteristische Signale sind die Absorptionen der aromatischen (C=C)-Valenzschwingungen bei  $1565$  und  $1520\text{ cm}^{-1}$ .

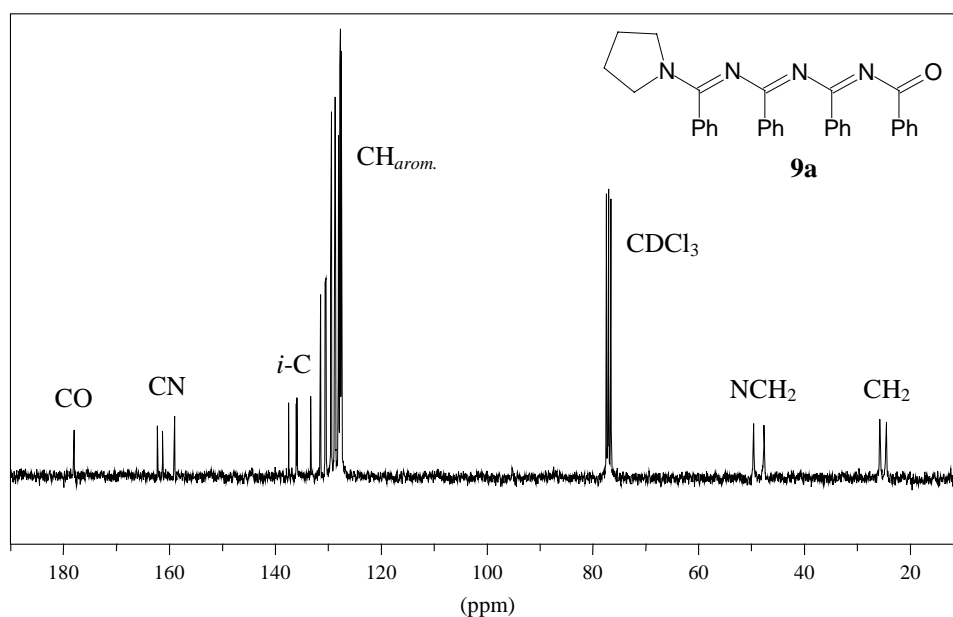
#### $^1\text{H}$ NMR-Spektroskopie

Die verbreiterten Signale der Pyrrolidino-Endgruppe von **9a** sind im Hochfeldbereich des  $^1\text{H}$  NMR-Spektrums bei  $1.67$  und  $3.06\text{ ppm}$  zu messen. Die aromatischen Protonen der Phenylgruppen weisen typische Signallagen mit Verschiebungen zwischen  $6.88$  und  $8.13\text{ ppm}$  auf.

#### $^{13}\text{C}$ NMR-Spektroskopie

In den  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren ergibt die aliphatische Endgruppe des Oligonitrils Signale bei  $24.5$  bis  $49.6\text{ ppm}$ . Die Signale der Phenylgruppen sind bei  $127.5$  bis  $137.4\text{ ppm}$  zu messen, wobei sich die *ipso*-Kohlenstoffatome als diskrete Absorptionen detektieren lassen. Die drei quartären Signale für die (C=N)-Gruppen bei  $159.0$ ,  $161.2$  und  $162.2\text{ ppm}$  sowie die Absorption des carbonylischen Kohlenstoffatoms bei  $178.0\text{ ppm}$  belegen die offenkettige Struktur von **9a**. Diese chemischen Verschiebungen entsprechen größenordnungsmäßig denen des bislang bekannten 1-Oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraens.<sup>[42,43]</sup>

Das  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum von **9a** ist in Abbildung 17 gezeigt.



**Abbildung 17:**  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum von 8-Pyrrolidino-2,4,6,8-tetraphenyl-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen (**9a**)

### Massenspektrometrie

Im Elektrospray-Massenspektrum (ESI) von **9a** ist der Molekülpeak der unzersetzten Verbindung zu messen. Das Tochterionenspektrum zeigt als relevante Fragmentierungsschritte die Abspaltung der Amidin-Endgruppe und der Benzoylgruppe.

Die Spektren der anderen erstmalig synthetisierten, phenylsubstituierten 1-Oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraene (**9**) entsprechen weitgehend denen der diskutierten Verbindung **9a**. Alle spektroskopischen Daten sind dem Experimentellen Teil zu entnehmen, die Strukturdaten der Röntgenstrukturen sind im Anhang aufgelistet.

### C.1.3.4 1-Oxa-2,4,6,8-tetraphenyl-3,5,7,9-tetraaza-1,3,5,7,9-decapentaen **11**

#### C.1.3.4.1 Darstellung und spektroskopische Eigenschaften

Die Darstellung des langkettigen Oligonitrils 10-(1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yliden)-1-oxa-2,4,6,8-tetraphenyl-3,5,7,9-tetraaza-1,3,5,7,9-decapentaen (**11**) erfolgt nach einer Vorschrift von *M. Buhmann*.<sup>[39]</sup> Dazu wird die Ringöffnung des 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-oxadiazinium-pentachlorostannats (**7**) mit lithiiertem (1*R*)-Fenchonbenzamidin (**6**) durchgeführt (vergleiche Abbildung 14 auf Seite 27). Die Reaktion verläuft in Ausbeuten von annähernd 60 %. Als Nebenprodukt wird auch bei dieser Synthese ein um eine (C=N)-Einheit

verkürztes Oligonitril erhalten. Das Octatetraen wird allerdings nur zu etwa 10 % gebildet und ist gut vom Hauptprodukt der Reaktion trennbar.

Die Vorstufe zu **11**, das (1*R*)-Fenchonbenzamidin (**6**), läßt sich in einer eleganten dreistufigen Synthese ausgehend von (1*R*)-Fenchon synthetisieren. Dazu wird das (1*R*)-Fenchon zunächst ins Oxim überführt,<sup>[45]</sup> das Oxim mit salpetriger Säure zum (1*R*)-Fenchonnitrimin (**12**) umgesetzt<sup>[46]</sup> und abschließend mit Benzamidin gekuppelt.<sup>[47]</sup>

Die spektroskopischen Eigenschaften des Decapentaens **11** sind der Dissertation von *M. Buhmann* und einer Veröffentlichung zu entnehmen.<sup>[5,39]</sup>

## C.1.4 Oligocyanamide

### C.1.4.1 Einführung

Oligocyanamide können formal als Oligomere von Dialkylcyanamid angesehen werden. Diese Oligomere sind aus einer Kette von (C=N)-Einheiten aufgebaut, die Aminogruppen als Substituenten tragen. Die Synthese von Oligocyanamiden mit definierter Kettenlänge kann durch eine nukleophile Ringöffnungsreaktion eines aminosubstituierten Oxadiaziniumsalzes erfolgen, analog zur Darstellung phenylsubstituierter Oligonitrile (Abbildung 14 auf Seite 27). Die Reaktionsprodukte sind Oligocyanamide, die als Endgruppe eine Acyl- oder Carbamoylgruppe besitzen.

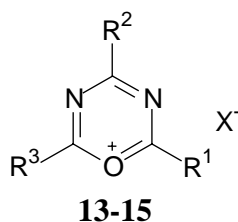
Die Oligocyanamide sind als potentielle Liganden für Komplexbildungsreaktionen besonders interessant. Durch die elektronenschiebenden Dialkylaminogruppen sind sie elektronenreicher als vergleichbare phenylsubstituierte Oligonitrile. Mit verschiedenen Derivaten der Oligocyanamide wurden stabile Komplexverbindungen synthetisiert, die im Abschnitt C.2.2 diskutiert werden.

### C.1.4.2 Aminosubstituierte Oxadiaziniumsalze

Zur Synthese der Oligocyanamide werden aminosubstituierte Oxadiaziniumsalze umgesetzt. Die aminosubstituierten Oxadiaziniumsalze sind in Anlehnung an ein Verfahren von *R. R. Schmidt* über eine Heterocyclisierung von Säurechloriden und Nitrilen zugänglich.<sup>[40]</sup> So führt die Reaktion von Benzoylchlorid und Dimethylcyanamid unter Zugabe der Lewis-Säure Zinntetrachlorid zum zweifach Dimethylamino-substituierten 2,4-Bis(dimethylamino)-

6-phenyl-1-oxa-3,5-diazinium-pentachlorostannat (**14**).<sup>[48]</sup> In gleicher Weise kann auch das einfach aminosubstituierte Oxadiaziniumsalz **13** synthetisiert werden.<sup>[49]</sup> Dazu werden Dimethylcarbamoylchlorid und Benzonitril mit Zinntetrachlorid umgesetzt. Die Darstellung des dreifach aminosubstituierten Oxadiaziniumsalzes **15** gelingt nach einer Vorschrift von *P. Rushton* und *M. F. G. Stevens* aus Dimethylcyanamid und Dimethylcarbamoylchlorid, ohne daß eine zusätzliche Lewis-Säure erforderlich ist.<sup>[50,51]</sup>

**Tabelle 7:** Dimethylamino-substituierte Oxadiaziniumsalze **13-15**



Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X <sup>-</sup>	Ausbeute
<b>13</b>	Dimethylamino	Phenyl	Phenyl	SnCl <sub>5</sub>	56 %
<b>14</b>	Dimethylamino	Dimethylamino	Phenyl	SnCl <sub>5</sub>	61 %
<b>15</b>	Dimethylamino	Dimethylamino	Dimethylamino	Cl	67 %

### C.1.4.3 Hexatriene

#### C.1.4.3.1 Darstellung und spektroskopische Eigenschaften

Die nukleophile Ringöffnung von aminosubstituierten Oxadiaziniumsalzen mit sekundären Aminen führt zur Bildung von 1-Oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrienen. Zwei Hexatrien-Derivate wurden von *C. Möllers* in seiner Diplomarbeit beschrieben.<sup>[49]</sup> Zur Synthese von Hexatrienen wurde Morpholin mit Butyllithium deprotoniert und mit verschiedenen aminosubstituierten Oxadiaziniumsalzen umgesetzt. Die Reaktion mit Diethylamin gelingt sogar ohne eine vorherige Aktivierung des Amins.<sup>[52]</sup> Ein Überschuß des Amins wird gleichzeitig als Hilfsbase verwendet. Die Darstellung von 6-Diethylamino-2,4,6-tris(dimethylamino)-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien (**16**) ist so in 47 %iger Ausbeute aus **15** und Diethylamin möglich. Die spektroskopischen Daten sind einer neuen Publikation zu entnehmen.<sup>[9]</sup>

#### C.1.4.4 Octatetraene

##### C.1.4.4.1 Darstellung und spektroskopische Eigenschaften

Die aminosubstituierten 1-Oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraene (**18-21**) werden in Anlehnung an ein Verfahren von *C. Möllers* synthetisiert.<sup>[9,49,52]</sup> Die Umsetzung von Imin-Nukleophilen mit aminosubstituierten Oxadiaziniumsalzen führt in guten Ausbeuten zur Bildung der Octatetraene. Als Nukleophil wird dabei *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin (**17**) eingesetzt.

Die Reaktion von **17** mit dem Oxadiaziniumsalz **15** führt zum vollständig aminosubstituierten Oligocyanamid 2,4,6,8,8-Pentakis(dimethylamino)-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen (**18**). Die Synthese von **18** erfolgt dabei mit einem Überschuß an Guanidin ohne Zugabe einer zusätzlichen Hilfsbase. Zur Reinigung des basischen Produktes wird eine einfache Säulenfiltration über neutrales Alox durchgeführt, als Eluent wird eine Mischung aus Essigester und Triethylamin verwendet.<sup>[52]</sup> **18** wird als farbloser Feststoff in 64 %iger Ausbeute erhalten.

Das zweifach aminosubstituierte Oxadiaziniumsalz **14** kann ebenfalls mit Tetramethylguanidin (**17**) umgesetzt werden, allerdings muß das Nukleophil aktiviert werden. Dazu wird **17** deprotoniert und in lithierter Form zu **14** gegeben. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung mit Natronlauge versetzt und extrahiert. Die organischen Extrakte werden eingengt, in einem Essigester/Triethylamin-Lösungsmittelgemisch aufgenommen und durch eine Säulenfiltration über neutrales Alox gereinigt. Das Produkt **19** ist ein hellbrauner Feststoff, die Ausbeute beträgt 31 %, was im Vergleich zu früheren Synthesen – dank optimierter Aufarbeitung – ein guter Wert ist.<sup>[49]</sup>

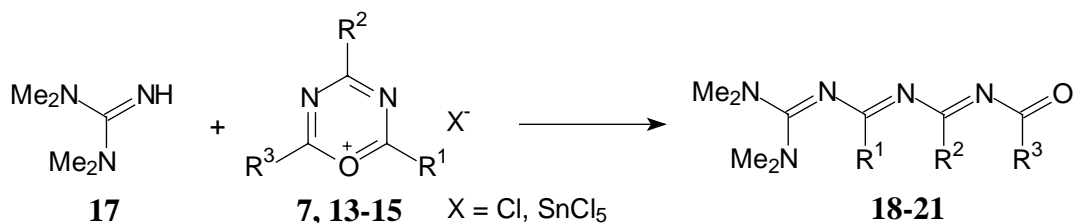
Die Ringöffnung von 2-Dimethylamino-4,6-diphenyl-1-oxa-3,5-diazinium-pentachlorostannat (**13**) mit lithiierten *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin (**17**) führt zu einem Oligonitril, das als Substituenten an der Nitrilkette zwei Phenylreste und zwei Dimethylaminogruppen trägt. Die Aufarbeitung und Reinigung des 2,8,8-Tris(dimethylamino)-4,6-diphenyl-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraens (**20**) wird analog zur Synthese von **19** durchgeführt. **20** ist ein hellgelber Feststoff, der in einer Ausbeute von 54 % erhalten wird. Auch in diesem Fall bedingt die optimierte Prozedur zur Aufarbeitung eine deutliche Steigerung der Ausbeute.<sup>[49]</sup>

Die Umsetzung eines Überschusses an *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin (**17**) mit dem phenylsubstituierten Oxadiaziniumsalz **7** führt zur Bildung von 8,8-Bis(dimethylamino)-2,4,6-triphenyl-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen (**21**), bei dem es sich um ein *push-pull*-

substituiertes Oligonitril handelt. Die Ausbeute an **21** beträgt 72 %, die Reinigung des Rohprodukts wird wie bei Verbindung **19** durchgeführt.

Die spektroskopischen Eigenschaften der aminosubstituierten Oligonitrile sind in der Diplomarbeit von C. Möllers und in einer Veröffentlichung erläutert.<sup>[9,49]</sup>

**Tabelle 8:** Aminosubstituierte 1-Oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraene **18-21**

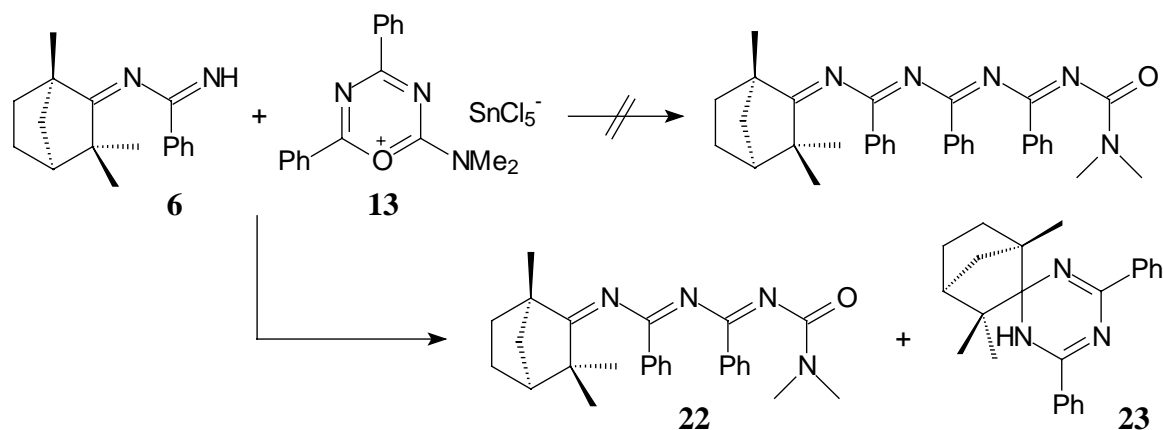


Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Ausbeute
<b>18</b>	Dimethylamino	Dimethylamino	Dimethylamino	64 %
<b>19</b>	Phenyl	Dimethylamino	Dimethylamino	31 %
<b>20</b>	Phenyl	Phenyl	Dimethylamino	54 %
<b>21</b>	Phenyl	Phenyl	Phenyl	72 %

#### C.1.4.5 Octatetraen **22** und Dihydrotriazin **23**

In Versuchen zur Darstellung von langkettigen, aminosubstituierten Oligonitrilen wurde (1*R*)-Fenchonbenzamidin (**6**) mit dem Oxadiaziniumsalz **13** umgesetzt. Als Produkt dieser Reaktion ist formal ein Decapentaen mit Carbamoyl-Endgruppe zu erwarten (Abbildung 18). Tatsächlich wird bei der Reaktion kein Decapentaen gebildet. Zwei andere Produkte werden erhalten, das Octatetraen **22** und ein Dihydrotriazin (**23**). Im folgenden werden die Synthese beider Verbindungen und weitere Umsetzungen mit **23** erläutert.



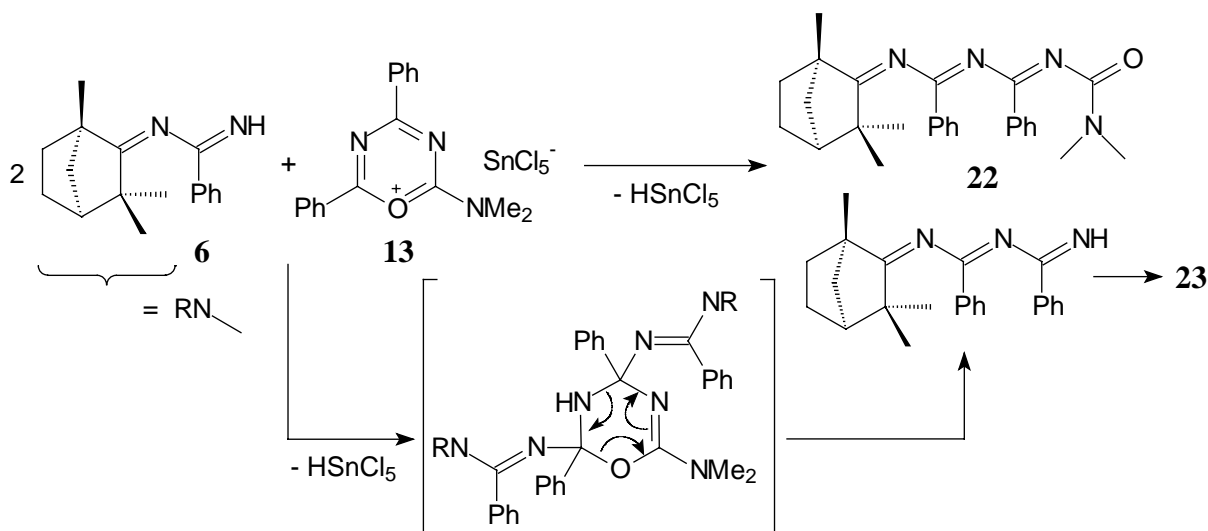


**Abbildung 18:** Reaktion von Fenchonbenzamidin (**6**) mit dem Oxadiaziniumsalz **13**

#### C.1.4.5.1 Fenchyl-substituiertes Octatetraen **22**

Die Reaktion von 2-Dimethylamino-4,6-diphenyl-1-oxa-3,5-diazinium-pentachlorostannat (**13**) mit (1*R*)-Fenchonbenzamidin (**6**) in Anwesenheit der Hilfsbase Triethylamin führt zur Bildung des Octatetraens 8-(1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-ylidene)-1-oxa-2-dimethylamino-4,6-diphenyl-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen (**22**). Das Octatetraen **22** bildet sich in einer Ausbeute von 55 % als Hauptprodukt der Reaktion. Als Nebenprodukt entsteht in 40 %iger Ausbeute eine cyclische Verbindung, das Dihydrotriazin 2-(1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-4,6-diphenyl-1,2-dihydro-[1,3,5]triazin (**23**).

Bei der Reaktion von **6** mit **13** wird kein Decapentaen gebildet. Die Bildung kürzerkettiger Oligonitrile wird als Nebenreaktion oft beobachtet, zwei mögliche Mechanismen, die zur Abspaltung von Benzonitril im Verlauf der Synthese langkettiger Oligonitrile führen, werden in den obigen Abschnitten diskutiert (vergleiche C.1.3.3). Die Umsetzung von **6** mit **13** führt nun ausschließlich zur Bildung des verkürzten Oligonitrils. Die Zielverbindung der Synthese, das Decapentaen, konnte auch in den Spektren des Rohproduktes nicht eindeutig nachgewiesen werden. Ein Reaktionsweg, der zur gleichzeitigen Bildung des verkürzten Oligonitrils **22** und des Dihydrotriazins **23** führt, ist in Abbildung 19 gezeigt. Bei dem mechanistischen Vorschlag wird angenommen, daß zwei Äquivalente des Fenchonbenzamidins (**6**) an das Oxadiaziniumsalz addieren. Im nächsten Schritt kann das Octatetraen **22** gebildet und eine offenkettige Vorstufe von **23** abgespalten werden. Die Vorstufe von **23** kann in einem Folgeschritt zum Dihydrotriazin cyclisieren.



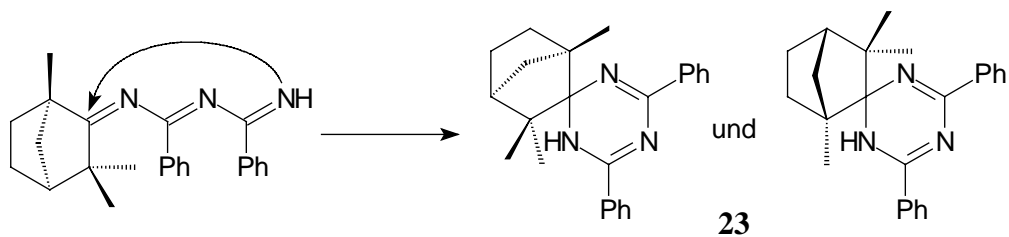
**Abbildung 19:** Angriff zweier Äquivalente Fenchonbenzamidin (6) auf das Oxadiaziniumsalz 13

Der in Abbildung 19 gezeigte Reaktionsmechanismus ist als Arbeitshypothese zu verstehen, es wurden keine mechanistischen Studien durchgeführt. Gegen den in der Abbildung gezeigten Reaktionsverlauf spricht, daß ein zweifacher Angriff des Fenchonbenzamidins (6) auf das Oxadiaziniumsalz, also die Bildung eines Intermediats aus drei Eduktmolekülen, nur eine kleine Wahrscheinlichkeit besitzt. Auch ist die Fenchylgruppe des Amidins sterisch sehr anspruchsvoll, weswegen eine Bildung eines Addukts aus zwei Äquivalenten 6 und 13 erschwert wird.

Die spektroskopischen Eigenschaften des Octatetraens 22 entsprechen denen üblicher phenyl- bzw. Dimethylamino-substituierter Oligonitrile und werden daher nicht gesondert diskutiert.

#### C.1.4.5.2 Dihydrotriazin 23

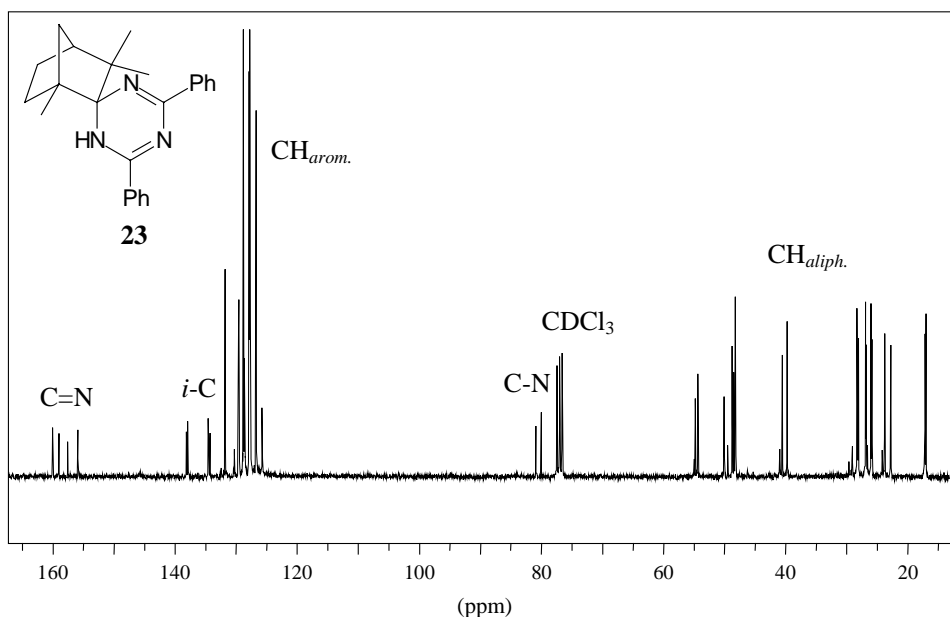
Das Dihydrotriazin 23 bildet sich bei der Synthese von 22 als Nebenprodukt. Ein Reaktionsweg, der zur Bildung des Octatetraens 22 führt, ist in der obigen Abbildung gezeigt. Als Produkte der Reaktionssequenz bilden sich das Oligonitril 22 und ein offenkettiges Triazahexatrien. Das Triazahexatrien kann in einer Folgereaktion – im Sinn einer Ring-Ketten-Tautomerie – zum Dihydrotriazin 23 cyclisieren (Abbildung 20).



**Abbildung 20:** Cyclisierung des intermediären Triazahexatriens zum Dihydrotriazin **23**

Die Verbindung **23** wurde spektroskopisch charakterisiert. Die Absorption der (NH)-Gruppe ist in den IR-Spektren als scharfe Absorptionbande bei  $3235\text{ cm}^{-1}$  zu messen. Die Banden der (CH)-Valenzschwingungen aromatischer und aliphatischer Protonen sind bei üblichen Wellenzahlen zu finden. Das intensitätsstarke Signal der (C=N)-Streckschwingung tritt bei  $1670\text{ cm}^{-1}$  auf. Diese spektroskopischen Daten könnten sowohl einem hypothetischen Triazahexatrien wie auch dem Dihydrotriazin zugeordnet werden.

Einen ersten Hinweis auf das Vorliegen einer cyclischen Verbindung ergaben die Kernresonanzspektren von **23**. Die Verbindung **23** ist ein Gemisch zweier Diastereomere, mit einem Diastereomerenverhältnis von ungefähr 1:1.3 ist. Das Aminoproton ist im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum bei Verschiebungen 5.51 und 5.80 ppm zu finden. Im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum von **23** ist ein doppelter Signalsatz für jedes Kohlenstoffatom zu messen (Abbildung 21). So sind die iminischen Kohlenstoffatome bei Verschiebungen 155.9 und 157.6 ppm sowie 159.0 und 160.0 ppm zu finden.

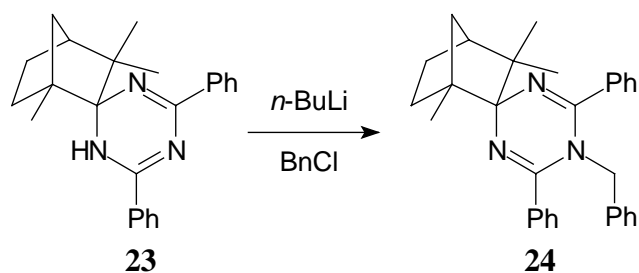


**Abbildung 21:**  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum von 2-(1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-4,6-diphenyl-1,2-dihydro-[1,3,5]triazin (**23**)

Bei der Synthese des chiralen Fenchonbenzamidins (**6**) wird isomerenreines (1*R*)-Fenchon eingesetzt. Ein offenkettiges Triazahexatrien kann deshalb nur als ein Stereoisomer vorliegen – eine Isomerisierung der Fenchyl-Endgruppe ist unter den gewählten Reaktionsbedingungen undenkbar. Beim Produkt **23** gibt es nun zwei Diastereomere, ein neues Stereozentrum muß sich gebildet haben. Das neue Stereozentrum ist das durch eine Cyclisierungsreaktion bedingte quartäre Kohlenstoffatom im Dihydrotriazinring. Dieses Kohlenstoffatom ist im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum von **23** bei Verschiebungen von 80.0 und 80.9 ppm zu messen.

In den Massenspektren von **23** ist durchweg der Molekülpeak der unzersetzten ionisierten bzw. protonierten oder deprotonierten Verbindung zu finden, wobei sich natürlich nicht entscheiden läßt, ob eine offenkettige oder cyclische Verbindung vorliegt.

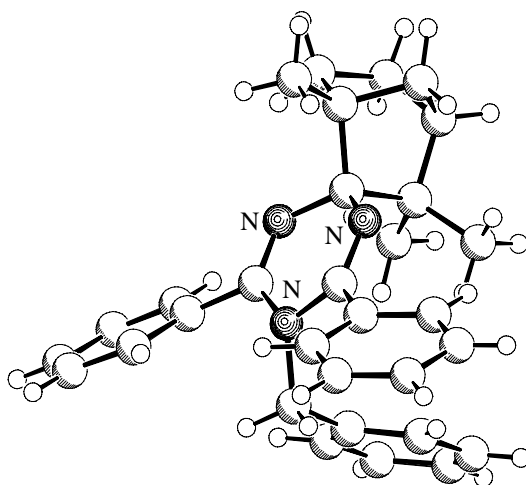
Der letzte Beweis für die cyclische Struktur von **23** konnte nur durch eine Röntgenstrukturanalyse erfolgen. Allerdings liegt die Verbindung **23** als langsam kristallisierendes Öl vor, röntgenographisch zu vermessende Einkristalle konnten nicht erhalten werden. Eine Derivatisierungsreaktion wurde durchgeführt, um eine besser kristallisierende Verbindung zu synthetisieren. Die Deprotonierung von **23** und nachfolgende Umsetzung mit Benzylchlorid führten zur Synthese des benzylsubstituierten Dihydrotriazins **24**, 1-Benzyl-4-(1,3,3-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-2,6-diphenyl-1,4-dihydro-[1,3,5]triazin (Abbildung 22).



**Abbildung 22:** Synthese des benzylsubstituierten Dihydrotriazins **24**

Durch die Deprotonierung und Benzylierung wird aus dem 1,2-Dihydro-[1,3,5]triazin **23** das 1,4-Dihydro-[1,3,5]triazin **24** gebildet. Der Fenchylrest schirmt die  $\alpha$ -ständigen Stickstoffatome im Triazin gegen einen Angriff des Benzylchlorids ab. Folglich ist die Benzylgruppe im Reaktionsprodukt **24** sterisch günstig *para*-ständig zum Fenchylrest angeordnet. Hochfeld-NMR Studien (NOE-Experimente) zeigen hingegen, daß das freie Aminoproton beim nicht derivatisierten **23** in räumlicher Nähe zu den Methylgruppen des Fenchylrestes angeordnet ist, also ein 1,2-Dihydro-[1,3,5]triazin vorliegt.

Die Kristallstruktur von **24** konnte bestimmt werden, was ein abschließender Beweis für den cyclischen Aufbau von **24** und **23** ist (Abbildung 23).



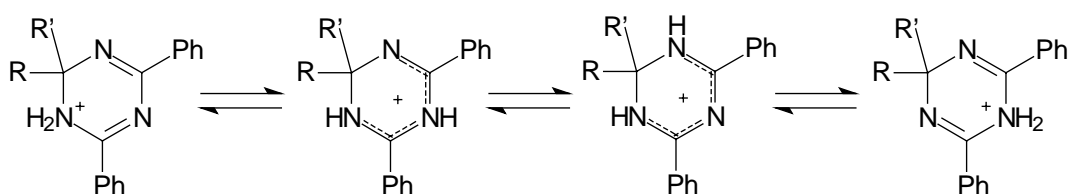
**Abbildung 23:** Röntgenstruktur des benzylsubstituierten Dihydrotriazins **24**

#### C.1.4.5.3 Protonierung von **23**

Quantenchemische Rechnungen ergeben einen Hinweis darauf, daß sich Dihydrotriazine nach einer Protonierung zu offenkettigen Verbindungen umsetzen können.<sup>[53]</sup> Aus einem 1,2-Dihydrotriazin wird dabei ein 1,3,5-Triazahexatrien gebildet, was die Rückreaktion der in Abbildung 20 gezeigten Cyclisierung darstellt.

Versuchsweise wurde das 1,2-Dihydrotriazin **23** mit 1.2 Äquivalenten Trifluormethansulfonsäure versetzt. Die Protonierungsreaktion wurde bei Raumtemperatur im NMR-Röhrchen durchgeführt und mit Hochfeld-NMR Messungen beobachtet. Die Bildung von offenkettigen Verbindungen sollte an zwei charakteristischen  $^{13}\text{C}$  NMR Signalen zu erkennen sein. Bei der Ringöffnung wird das quartäre, aliphatisch substituierte Kohlenstoffatom des Dihydrotriazinringes in ein iminisches Zentrum umgewandelt. Im NMR-Spektrum der offenkettigen Verbindung sollte kein Signal bei 80 ppm zu messen sein, dafür müßten drei iminische Kohlenstoffsignale gefunden werden. Weiterhin sollte kein doppelter Signalsatz in dem Spektrum vorliegen, eine offenkettige Verbindung wäre im Unterschied zum Dihydrotriazin enantiomerenrein.

Die Zugabe der starken Säure Trifluormethansulfonsäure zur Chloroform-Lösung von **23** bewirkt deutliche Änderungen im NMR-Spektrum. Im Protonenspektrum ist keine Absorption eines Aminoprotons bei 5.5 ppm zu finden, dafür sind stark verbreiterte Signale bei 10.42 und 11.28 ppm zu messen. Im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum läßt sich nur noch ein einfacher Signalsatz messen. Dennoch liegt keine offenkettige Verbindung vor. Eine Absorption bei 81.1 ppm und zwei iminische Signale bei 165.5 und 166.5 ppm sind ein deutlicher Nachweis für das Dihydrotriazin. Die iminischen Absorptionen sind im Vergleich zur nicht-protonierten Verbindung um 5 bzw. 10 ppm tieffeldverschoben. Ein Stickstoffzentrum des Triazinringes wird protoniert (Abbildung 24).



**Abbildung 24:** Tautomere des protonierten Dihydrotriazins **23**

Im tautomeren Gleichgewicht kann jedes Stickstoffatom von **23** einfach oder zweifach protoniert vorliegen. Günstig erscheinen dabei diejenigen Tautomere, bei denen die positive Ladung über fünf Zentren des Sechsrings verteilt werden kann. Die Signale der iminischen Kohlenstoffatome im  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum sind deutlich tieffeldverschoben, wogegen das aliphatisch substituierte Kohlenstoffzentrum des Triazinrings nur eine geringe Änderung in der chemischen Verschiebung erfährt. Das tautomere Gleichgewicht führt dazu, daß die beiden Diastereomere von **23** nach der Protonierung ununterscheidbar werden. Bei der

protonierten Verbindung ist in den NMR-Spektren somit nur ein einfacher Signalsatz zu finden.

Bei der Protonierung von **23** wird bei Raumtemperatur keine Ringöffnung des Triazins zum 1,3,5-Triazahexatrien beobachtet. Möglicherweise ist die Aktivierungsbarriere für die Ringöffnung zu hoch, so daß die Reaktion bei Raumtemperatur nicht ablaufen kann. In der Literatur wird über die Racemisierung und Umlagerung von chiralen 1,2-Diaryl-1,2-dihydro-4,6-diamino-1,3,5-triazinen berichtet.<sup>[54]</sup> Die Autoren diskutieren eine thermische, elektrocyclische Ringöffnungsreaktion der protonierten 1,2-Dihydrotriazine. Diese Reaktion führt zu einem offenkettigen Zwischenprodukt, das umgelagert wird. Die anschließende Ringschlußreaktion führt zur Bildung des racemischen Produktes. Die reversible Ringöffnungs- und Umlagerungsreaktion wird erst bei hohen Temperaturen beobachtet, die Reaktionen erfolgen in einer Schmelze des Triazin-hydrochlorid-Salzes bei Temperaturen von über 200 °C.

Ein abschließendes Urteil, ob sich 1,2-Dihydro-1,3,5-triazine über eine Protonierungsreaktion zu offenkettigen 1,3,5-Triazahexatrienen umsetzen lassen, ist somit nicht zu fällen. Die bisherigen Ergebnisse zur Synthese und Protonierung von **23** sowie die in der Literatur beschriebenen Ergebnisse deuten allerdings darauf hin, daß es sich bei den offenkettigen, phenylsubstituierten 1,3,5-Triazahexatrienen um instabile Intermediate handelt und – zumindest bei dem bei **23** vorliegenden Substitutionsmuster – die Bildung des Dihydrotriazins kinetisch und thermodynamisch bevorzugt ist.

## C.2 Komplexsynthese

### C.2.1 Komplexe mit sekundären *N*-Acylamidinen

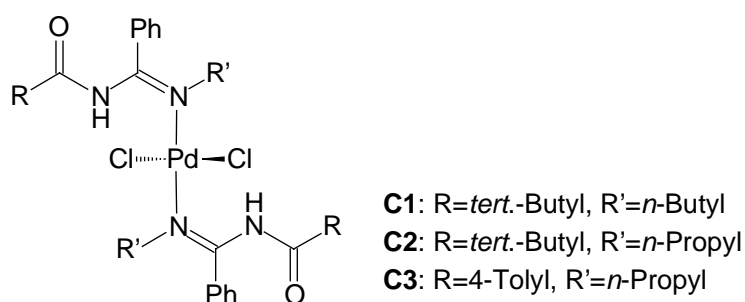
#### C.2.1.1 Literaturüberblick

Metallkomplexe von sekundären *N*-Acylamidinen (**2**) sind in der Literatur noch nicht beschrieben worden. Von primären *N*-Acylamidinen (**3**) sind hingegen fünf Komplexverbindungen bekannt. Vier verschiedene Kupferkomplexe mit neutralen und anionischen *N*-Acylamidin-Liganden und Kupfer(II)-ionen wurden während der *Diplomarbeit*

synthetisiert.<sup>[21,22]</sup> Die fünfte Koordinationsverbindung mit einem *N*-Acylamidin ist ein Nickel(II)-Komplex.<sup>[55]</sup> *J. C. J. Bart et al.* setzten Benzonitril mit Raney-Nickel in Anwesenheit von Luftsauerstoff um. Unter den Reaktionsbedingungen entsteht ein Nickel(II)-Komplex, bei dem zwei Äquivalente eines anionischen, primären *N*-Acylamidins (**3**) als Liganden wirken. Der Ligand *N*-Benzoylbenzamidin ist das Reaktionsprodukt der Dimerisierung und Oxidation von Benzonitril. Das zentrale Nickelatom wird, wie bei den Kupferkomplexen mit primären *N*-Acylamidinen (**3**), über ein Acylsauerstoffatom und ein iminisches Stickstoffzentrum koordiniert.

### C.2.1.2 Vorbemerkung zu den Palladiumkomplexen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei Palladiumkomplexe mit sekundären *N*-Acylamidinen (**2**) und Palladium(II)-chlorid synthetisiert: Komplexe **C1**, **C2** und **C3** (Abbildung 25). Die Komplexe bestehen aus einem Palladium(II)-ion, das von zwei organischen Liganden jeweils monodentat über ein Stickstoffzentrum gebunden wird. Die zwei verbleibenden Chloridionen sind *trans* angeordnet, das Palladiumion ist quadratisch-planar koordiniert.



**Abbildung 25:** Palladiumkomplexe mit sekundären *N*-Acylamidinen (**2**)

In der Literatur sind keinerlei Palladiumverbindungen mit acylierten Amidinen bekannt. Palladium(II)-chlorid-Komplexe mit einer vergleichbaren Koordinationsgeometrie und *trans* angeordneten, monodentaten Stickstoffdonoren als Liganden sind hingegen mehrfach beschrieben worden. Als Liganden wurden dabei beispielsweise Methylimidazole, Aminopyridine oder auch Nitroimidazole verwendet.<sup>[56]</sup> Ein Teil dieser Verbindungen wurde als Krebsmedikament getestet, wobei die *trans*-Geometrie eine nur geringe Antitumoraktivität bedingte.



Die Strukturen der drei Palladiumkomplexe Bis(*N*-pivaloyl-*N'*-*n*-butylbenzamidin)palladium(II)-chlorid (**C1**), Bis(*N*-pivaloyl-*N'*-*n*-propylbenzamidin)palladium(II)-chlorid (**C2**) und Bis(*N*-(4-methylbenzoyl)-*N'*-*n*-propylbenzamidin)palladium(II)-chlorid (**C3**) sind bezüglich Synthese, Ligandenstruktur und Koordinationsgeometrie vergleichbar. Im folgenden werden die strukturellen Besonderheiten und spektroskopischen Eigenschaften am Beispiel von Komplex **C1** ausführlich dargelegt.

### C.2.1.3 Palladiumkomplex C1

#### C.2.1.3.1 Synthese von Komplex C1

Der Komplex Bis(*N*-pivaloyl-*N'*-*n*-butylbenzamidin)palladium(II)-chlorid (**C1**) wird aus Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid und *N*-Pivaloyl-*N'*-*n*-butylbenzamidin (**2c**) synthetisiert. Dazu wird ein Gemisch aus einem Äquivalent Palladiumsalz und zwei Äquivalenten des Amidins in Dichlormethan gelöst. Um den Komplex auszufällen wird die Lösung vorsichtig mit Diethylether überschichtet. Nach wenigen Stunden beginnen gelbe Einkristalle zu wachsen. Die Kristallisation ist nach vier Tagen abgeschlossen. Die Kristalle werden abfiltriert und mit Ether gewaschen, die Ausbeute liegt bei 89 %.

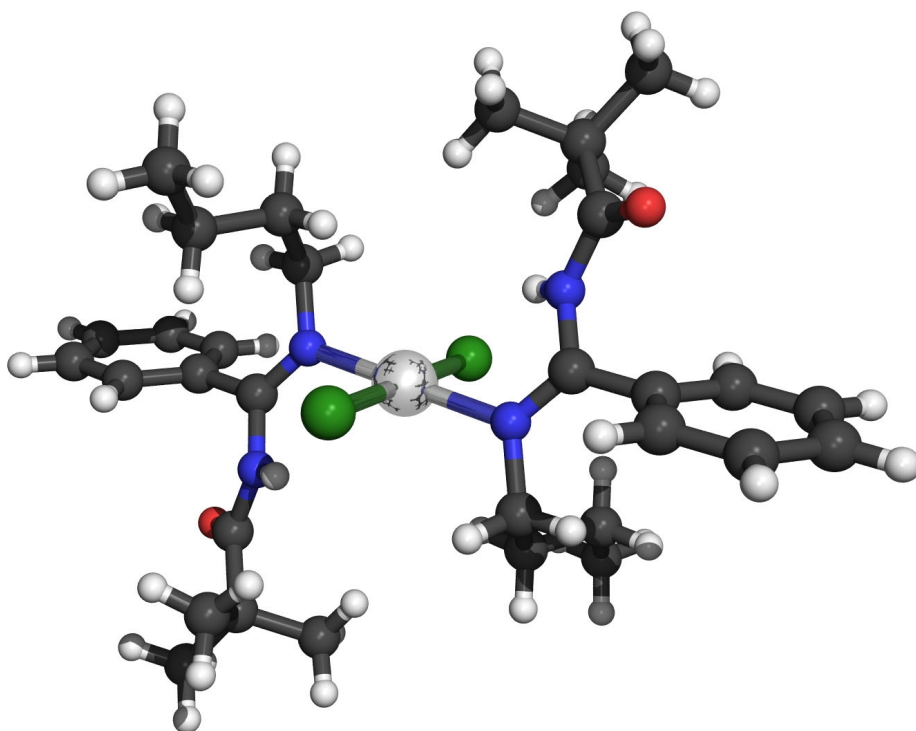
#### C.2.1.3.2 Strukturbeschreibung von C1

Die Komplexverbindung **C1** besteht aus einem Palladium(II)-zentrum, das nahezu perfekt quadratisch-planar von zwei Chloridionen und zwei Äquivalenten *N*-Pivaloyl-*N'*-*n*-butylbenzamidin (**2c**) umgeben ist. Das sekundäre *N*-Acylamidin (**2**) fungiert als einzähniger Ligand und koordiniert über ein iminisches Stickstoffatom.

Die Strukturlösung und -verfeinerung ergibt, daß **C1** im monoklinem Kristallsystem in der Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14) kristallisiert. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül. Die Strukturlösung ergab in der abschließenden Verfeinerung Residualwerte von  $R=0.028$  bzw.  $R_w^2=0.070$ . Der „Goodness of Fit“-Wert betrug 1.013.

Abbildung 26 zeigt die Struktur des Komplexes **C1**. Das Palladium(II)-ion wird vom Liganden **2c** über das alkylierte Stickstoffatom des Amidins koordiniert. Das zweite Stickstoffatom des sekundären Amidins, das die Acylgruppe trägt, ist an der Metallbindung nicht beteiligt. Das Sauerstoffatom der Acylgruppe ist vom Metallzentrum weggedreht, obwohl dadurch die *tert.*-Butylgruppe des Pivaloylrestes sterisch ungünstig zum restlichen

Komplex orientiert ist. Die Liganden sind im Komplex antiparallel angeordnet, wobei die (N-C=N)-Gruppen der beiden Amidine in einer gemeinsamen Ebene liegen. Die Chloridionen befinden sich oberhalb bzw. unterhalb dieser Ebene. Im Liganden **2c** ist ein Wasserstoffatom intramolekular von der Aminogruppe zum zweiten Amidin-Stickstoffatom gewandert. Das koordinierende Stickstoffatom liegt damit formal als iminisches Zentrum vor und ist  $sp^2$ -hybridisiert. Die Protonenwanderung verändert die Elektronendichteverteilung im Liganden, wodurch die Bindung zum Metallzentrum verbessert wird. Die Wasserstoff-Umlagerung im Liganden ist weiterhin vorteilhaft, da eine Wechselwirkung mit den Chloridionen ermöglicht wird. Der (H-Cl)-Abstand beträgt 2.591 Å und ist damit kleiner als die Summe der *van-der-Waals*-Radien.<sup>[57]</sup>



**Abbildung 26:** Kristallstruktur von Komplex **C1**

Die Protonenwanderung im Liganden scheint ein generelles Phänomen zu sein. Bei allen im Rahmen dieser Dissertation synthetisierten *N*-Acylamidin-Metallkomplexen tritt eine Wasserstoffwanderung auf, unabhängig von der Art des Zentralions oder der Koordinationsgeometrie. Dieses Ergebnis ist konsistent mit früheren Arbeiten, auch bei den Kupferkomplexen mit primären *N*-Acylamidinen (**3**) ist eine derartige Wasserstoffumlagerung zu beobachten.<sup>[21,22]</sup>

Durch die Protonenwanderung verändert sich die Doppelbindungsgeometrie des sekundären *N*-Acylamidins **2c**. Die C=N-Bindungslänge des iminischen Stickstoffatoms zum Amidin-Kohlenstoffatom ist mit 1.289(2) Å deutlich kleiner als die des zweiten Amidin-Stickstoffatoms zum selben Kohlenstoffatom mit 1.392(2) Å. Die C-N-Bindungslänge des koordinierenden Stickstoffatoms zum Butylrest des Amidins beträgt 1.480(2) Å.

Die Längen der Bindungen zum Palladiumzentrum messen 2.025(1) Å für die Pd-N-Bindung und 2.305(5) Å für die Pd-Cl-Bindung. Diese Längen entsprechen den Daten bei vergleichbar koordinierten Palladium(II)-chlorid-Komplexen.<sup>[56]</sup> Die N-Pd-Cl-Bindungswinkel betragen 91.44(4)° und 88.56(4)° und sind damit fast rechtwinklig, die N-Pd-N- und Cl-Pd-Cl-Winkel sind exakt 180.00(5)°. Die Winkelsumme der Bindungen zum Palladium ist folglich 360.00°. Weitere Daten zum Komplex **C1** wie Meßparameter, Gitterkonstanten, Abstände und Winkel sind im Anhang aufgeführt.

### C.2.1.3.3 Spektroskopische Eigenschaften von Komplex C1

#### IR-Spektroskopie

Im IR-Spektrum von Komplex **C1** sind die Absorptionsbanden der (NH)-Valenzschwingungen von besonderem Interesse. Die Umlagerung eines Protons der Aminofunktion des Amidins beeinflusst das Aussehen des Spektrums. Die Absorption der (NH)-Streckschwingung liegen bei **C1** bei 3280 cm<sup>-1</sup>. Im Vergleich zum unkomplexierten Liganden ist dieses Signal geringfügig zu größeren Wellenzahlen verschoben. Der Ligand entspricht nach der Wasserstoffwanderung einem *N*-monosubstituierten Säureamid. Bei dieser Substanzklasse ist die Bande der (NH)-Valenzschwingung bei Wellenzahlen von 3460 bis 3400 cm<sup>-1</sup> zu erwarten.<sup>[35]</sup> Im Vergleich mit Literaturdaten zeigt sich, daß die Schwingung in **C1** bei kleineren Wellenzahlen angeregt wird. Die Verschiebung in den langwelligen Bereich des Spektrums zeigt, daß die Kraftkonstante der (NH)-Bindung kleiner ist als in klassischen Säureamiden, die (NH)-Bindung ist geschwächt. Durch eine Komplexierung des Palladiums wird die Elektronendichte am Stickstoffatom verringert und so auch die Stärke der anderen Bindungen am Stickstoffatom beeinflusst.

Die Komplexbindung des Liganden zum Palladiumzentrum wird über das Heteroatom der Iminogruppe ausgebildet. Die Absorption der (C=N)-Bindung, deren Lage und Form einen weiteren Hinweis auf die Elektronenverteilung und Bindungsstärken am komplexierenden

Stickstoffatom liefern könnte, ist im Spektrum nicht eindeutig zu identifizieren. Die Bande könnte von der intensitätsstarken Carbonylabsorption überdeckt sein. Auch liegen die Signale der (C=C)-Valenzschwingungen in einem ähnlichen Wellenzahlenbereich.

Die weiteren IR-Absorptionsbanden des Komplexes entsprechen weitgehend denen des freien Liganden **2c**. Die Signale der funktionellen Gruppen des Liganden, die von der Komplexierung nicht oder nur mittelbar betroffen sind, liegen bei Komplex und unkomplexiertem Liganden im gleichen Wellenzahlbereich.

### **<sup>1</sup>H NMR-Spektroskopie**

Im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum von Komplex **C1** sind die Protonensignale des organischen Liganden **2c** zu finden. Im Vergleich zum unkomplexierten Liganden *N*-Pivaloyl-*N'*-*n*-butylbenzamidin (**2c**) ergeben sich für die aliphatischen und aromatischen Substituenten nur geringe Unterschiede von weniger als 0.2 ppm in der chemischen Verschiebung. Einzig für das Signal des (NH)-Protons sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Beim freien Liganden sind für das Aminoproton zwei verbreiterte Signale bei 5.35 und 11.24 ppm zu finden. Daraus kann geschlossen werden, daß in der Lösung des freien Liganden ein Gleichgewicht verschiedener Tautomere vorliegt. Das Flächenverhältnis der beiden Signale ist ungefähr zehn zu eins. Röntgenstrukturanalysen zeigen, daß beim sekundären Amidin das mobile Proton überwiegend an das aliphatisch substituierte und nicht an das acylierte Stickstoffatom gebunden ist. Im Feststoff ist somit das Tautomer mit alternierenden Doppelbindungen bevorzugt, bei dem eine Amino- und eine acylierte Iminofunktion vorliegen (siehe Abschnitt zur Ligandenbeschreibung, C.1.1).

Im Gegensatz zum freien Liganden ist beim Komplex nur noch eine Absorption des Amidinprotons bei 10.33 ppm zu messen. Nur noch ein Tautomer läßt sich im NMR-Spektrum nachweisen. Die chemische Verschiebung entspricht ungefähr der desjenigen Tautomers, das beim freien Liganden im Unterschuß vorliegt. Aus der Röntgenstrukturanalyse des Komplexes **C1** ist bekannt, daß das Aminoproton an das acylierte Stickstoffatom des Amidins gebunden ist. Bei der Komplexbildung wird also das im Unterschuß vorhandene Tautomer an das Palladiumion gebunden. Nur das Tautomer mit Doppelbindungen in 1,4-Stellung bildet mit dem Metallzentrum eine stabile Komplexverbindung aus. Im tautomeren Gleichgewicht des Liganden wird nun die Unterschußkomponente immer wieder nachgebildet, bis das sekundäre Amidin quantitativ in den

Palladiumkomplex überführt ist und kein freier Ligand mit Doppelbindungen in 1,3-Stellung mehr vorhanden ist.

Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum des nahezu isostrukturellen Komplexes **C2** ist weiter unten abgebildet (Abbildung 29, Seite 55).

### $^{13}\text{C}$ NMR-Spektroskopie

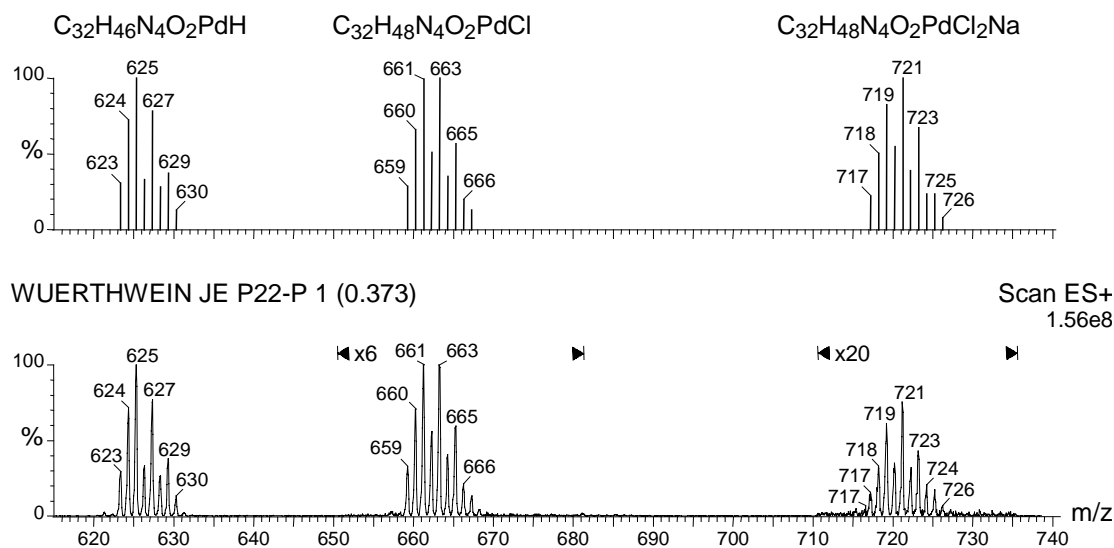
Für das  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum von **C1** lassen sich analoge Überlegungen anstellen. Die Spektren von komplexiertem und nicht komplexiertem Liganden *N*-Pivaloyl-*N'*-*n*-butylbenzamidin (**2c**) entsprechen sich weitgehend in Anzahl und Lage der Banden. Bei den chemischen Verschiebungen treten nur geringe Unterschiede auf, die meist weniger als 1.0 ppm betragen. Eine Ausnahme stellt das Kohlenstoffsignal der ( $\text{NCH}_2$ )-Gruppe des Butylamino-Restes dar. Im unkomplexierten Amidin ist der Butylrest an ein aminisches Stickstoffatom gebunden. Die Absorption der an das Stickstoffatom gebundenen Methylengruppe ergibt ein Signal bei 45.0 ppm. Bei der Komplexbildung tritt eine Wasserstoffumlagerung auf. Nach der Protonenwanderung ist die Butylgruppe an ein iminisches Stickstoffatom gebunden. Daraus resultiert eine Tieffeldverschiebung von 9.0 ppm, im Komplex ergibt sich für die ( $\text{NCH}_2$ )-Gruppe eine Absorption bei 54.0 ppm. Das iminische Zentrum ist deutlich elektronenärmer als die Aminogruppe im unkomplexierten Liganden. Die Elektronendichte im Liganden wird durch die Komplexbildung des Metallkations verringert. Das wirkt sich besonders auf die Iminogruppe im Komplexliganden aus, die das Palladium(II)-ion über das freie Elektronenpaar des Imino-Stickstoffatoms koordiniert. Die an dieses Zentrum gebundenen Kohlenstoffatome werden entschirmt. So ist die Absorption des Amidinkohlenstoffatoms der ( $\text{N-C=N}$ )-Gruppe im Komplex bei 164.2 ppm zu messen, beim freien Liganden bei 160.1 ppm.

### Massenspektrometrie

Das Elektrospray-Massenspektrum (ESI) des Komplexes **C1** wird in Abbildung 27 gezeigt. Erkennbar sind die Molekülpeaks der Verbindungen, die in einer Lösung von **C1** vorliegen. Zum Vergleich sind die berechneten Isotopenaufspaltungen typischer Komplexfragmente von **C1** im oberen Teil der Abbildung abgedruckt.

Im ESI-Spektrum entspricht der Peak mit der größten Masse bei  $m/z = 721$  in Signalintensität und Isotopenverteilung dem unzersetzten Komplex mit angelagertem Natriumion. Das Signal

bei  $m/z = 663$  wird von einem Kation hervorgerufen, das aus **C1** durch Abspaltung eines Chloridions gebildet wird. Basispeak des Massenspektrums ist ein Signal bei  $m/z = 624$ , was dem Molekülbaustein  $[C_{32}H_{47}N_4O_2Pd^+]$  entspricht. Dieses Fragment besteht aus zwei Liganden *N*-Pivaloyl-*N'*-*n*-butylbenzamidin (**2c**) und einem Palladium(II)-ion, wobei ein Ligand einfach deprotoniert ist.



**Abbildung 27:** ESI-Massenspektrum von Komplex **C1** (unten) und Isotopenaufspaltung berechneter Komplexfragmente (oben)

Im EI-Massenspektrum von **C1** ist dasselbe Fragment bei  $m/z = 624$  als Signal höchster Masse zu finden. Ein Peak bei  $m/z = 365$  läßt sich dem Baustein  $[C_{16}H_{23}N_2OPd^+]$  zuordnen, der aus einem deprotoniertem Liganden und einem Palladiumion gebildet wird. Weitere Signale rühren vom freien Liganden her. Der Basispeak des Spektrums bei  $m/z = 203$  entspricht dem Liganden *N*-Pivaloyl-*N'*-*n*-butylbenzamidin (**2c**) nach Abspaltung der *tert.*-Butylgruppe.

Im EI-Massenspektrum lassen sich somit nur Fragmente kleinerer Masse detektieren. Bei der elektronischen Ionisation zerfallen die größeren Komplexbausteine. Die Zusammensetzung des Palladiumkomplexes in Lösung läßt sich besser durch das Elektrospray-Massenspektrum untersuchen. Insgesamt zeigt sich, daß mit dem ESI-Massenspektrum sehr präzise Aussagen zum Aufbau der in Lösung vorliegenden Komplexverbindungen getroffen werden können.

## UV/Vis-Spektroskopie

Im sichtbaren Bereich des Elektronenspektrums von **C1** ist die Absorptionsbande des  $d \rightarrow d$ -Überganges bei 403 nm zu finden. Die Farbe des absorbierten Lichts liegt im Bereich der Violettfarbtöne, als Farbe des gelösten Komplexes ist die gelbe Komplementärfarbe wahrzunehmen.<sup>[58]</sup> Eine Absorption im nahen Ultraviolettbereich ist als Schulter bei 335 nm zu finden. Die Absorptionskoeffizienten  $\epsilon$  sind mit 186 und 409  $M^{-1}cm^{-1}$  sehr klein, die  $d \rightarrow d$ -Übergänge sind quantenmechanisch verboten. Die intensitätsstarke Absorptionsbande eines *Charge-Transfer*-Übergangs liegt im kurzwelligen Bereich des Spektrum bei 271 nm, der Absorptionskoeffizient beträgt 22000  $M^{-1}cm^{-1}$ .

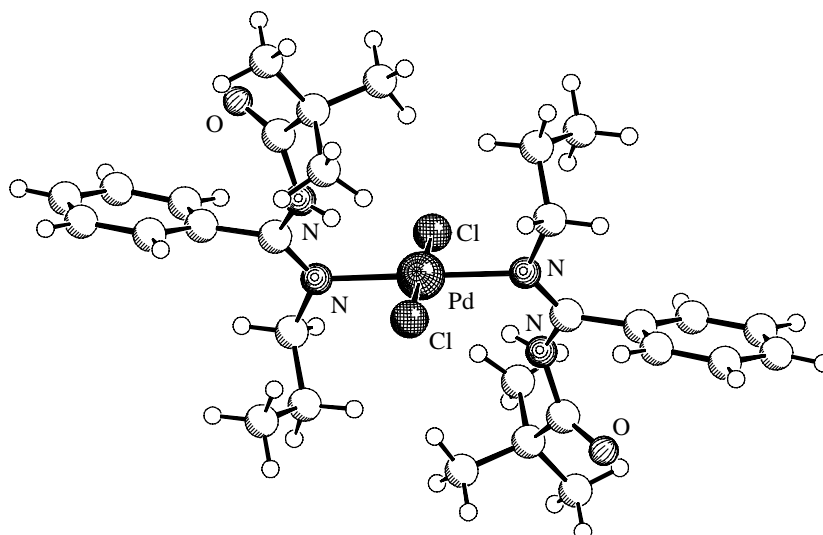
### C.2.1.4 Palladiumkomplex C2

Die Palladiumkomplexe **C2** und **C3** ähneln in Aufbau und spektroskopischen Eigenschaften dem Komplex **C1** und werden von daher nur kurz beschrieben.

#### C.2.1.4.1 Synthese und Struktur

Die Darstellung von Komplex **C2** erfolgt aus zwei Äquivalenten *N*-Pivaloyl-*N'*-*n*-propylbenzamidin (**2a**) und Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid in Chloroform. Nach Überschichten der Lösung mit Diethylether bilden sich gelbe, rautenförmige Einkristalle von **C2** in 81 %iger Ausbeute.

Komplex **C2** ist analog zu Verbindung **C1** aufgebaut. Das Metallzentrum im Komplex ist quadratisch-planar von zwei Äquivalenten organischem Ligand und zwei Chloridionen koordiniert (Abbildung 28). Die sekundären *N*-Acylamidine (**2**) sind *trans* angeordnet. Bei der Komplexbildung tritt wiederum eine Protonenwanderung im Liganden auf, das Palladiumion wird über iminische Stickstoffatome koordiniert.



**Abbildung 28:** Röntgenstruktur von Komplex **C2**

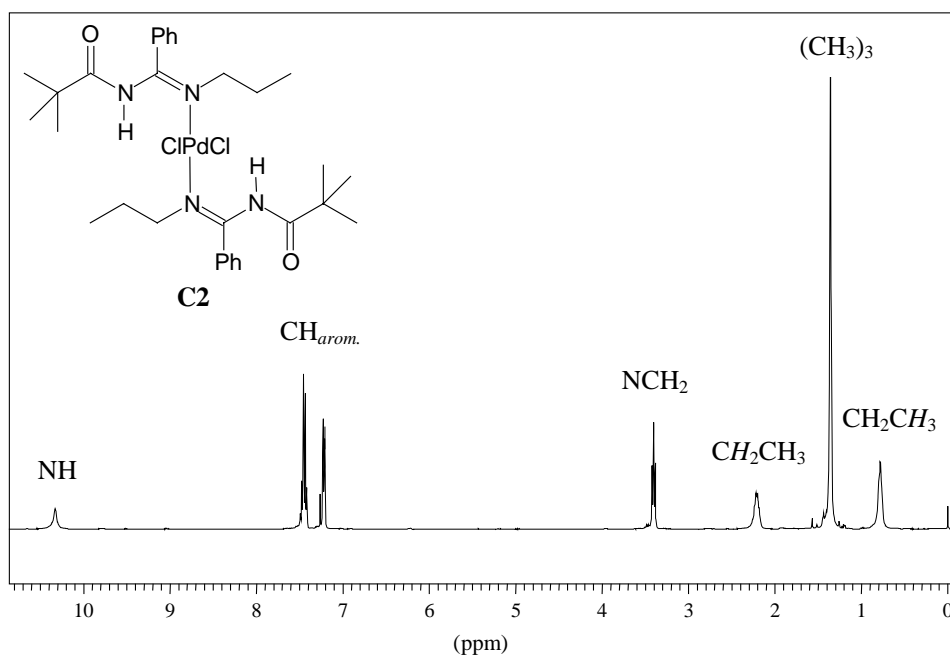
**C2** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/n$  (Nr. 14) im monoklinen Kristallsystem. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül. Die Strukturlösung führte in der abschließenden Verfeinerung zu Residualwerten von  $R=0.030$  bzw.  $R_w^2=0.076$ . Der „Goodness of Fit“-Wert betrug 1.024.

Weitere Daten zum Komplex **C2** wie Meßparameter, Gitterkonstanten, Bindungslängen und -winkel sind im Anhang zu finden.

#### **C.2.1.4.2 Spektroskopische Eigenschaften von Komplex **C2****

Die Infrarot-, Kernresonanz-, Massen- und Elektronenspektren entsprechen weitgehend den Spektren der Komplexverbindung **C1**. Zur Erläuterung der spektroskopischen Eigenschaften sei auf Abschnitt C.2.1.3.3 verwiesen. Das Protonen-NMR-Spektrum von **C2** ist in Abbildung 29 dargestellt.





**Abbildung 29:**  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von Komplex **C2**

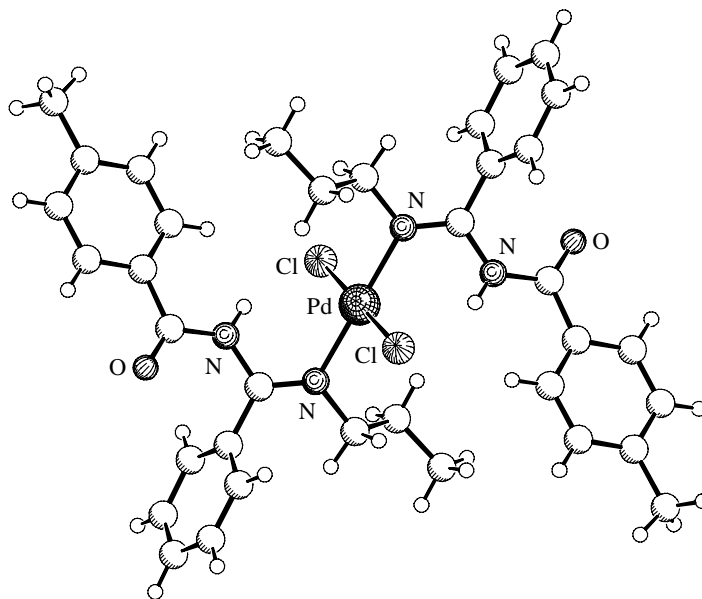
Alle weiteren Meßwerte zu den Spektren von **C2** können dem Experimentellen Teil entnommen werden.

### C.2.1.5 Palladiumkomplex **C3**

#### C.2.1.5.1 Synthese und Struktur

Zur Synthese von Komplex **C3** werden zwei Äquivalente von *N*-(4-Methylbenzoyl)-*N'*-*n*-propylbenzamidin (**2b**) und ein Äquivalent Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid in Chloroform gelöst. Die Komplexverbindung in Form gelber, stäbchenförmiger Kristalle wird mit Diethylether ausgefällt, die Ausbeute beträgt 70 %.

Die Struktur von Komplex **C3** ähnelt dem Aufbau der oben beschriebenen Verbindung **C1**. Das Palladium(II)-zentrum ist quadratisch-planar von zwei Chloridionen und zwei Liganden sekundären *N*-Acylamidins (**2**) umgeben (Abbildung 30). Die Liganden sind *trans* angeordnet. Das Metallzentrum wird jeweils über ein iminisches Stickstoffatom koordiniert, wobei im Liganden eine Protonenwanderung erfolgt ist. Ein zweites Amidin-Stickstoffatom und das Carbonylsauerstoffatom sind an der Bindung zum Metall nicht beteiligt.



**Abbildung 30:** Kristallstruktur von Komplex **C3**

Die Raumgruppe von **C3** ist im Unterschied zu den anderen *N*-Acylamidin-Palladiumkomplexen  $P\bar{1}$  (Nr. 2). Die Komplexverbindung kristallisiert im triklinen Kristallsystem, die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül. Die Strukturlösung ergab in der abschließenden Verfeinerung Residualwerte von  $R=0.033$  bzw.  $R_w^2=0.071$ . Der „Goodness of Fit“-Wert betrug 1.067.

Weitere Daten zum Komplex **C3**, wie Meßparameter, Gitterkonstanten, Bindungslängen und Bindungswinkel sind im Anhang zu finden.

#### C.2.1.5.2 Spektroskopische Eigenschaften von Komplex **C3**

Die Auswertung der Infrarot-, Kernresonanz-, Massen- und Elektronenspektren entspricht den Ausführungen, die zur weitgehend isostrukturellen Komplexverbindung **C1** gemacht wurden. Auf eine detaillierte Beschreibung an dieser Stelle wird verzichtet. Sämtliche spektroskopischen Daten sind im Experimentellen Teil aufgeführt.

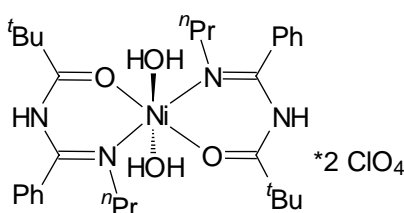
#### C.2.1.6 Nickelkomplex **C4**

Mit sekundären *N*-Acylamidinen (**2**) konnten weitere stabile Komplexverbindungen synthetisiert werden. Mehrere Beispiolverbindungen mit Nickel- und Kupfersalzen demonstrieren die Anwendungsbreite der sekundären *N*-Acylamide (**2**) für die Bildung von

Metallkomplexen. Zunächst werden die Synthese und Eigenschaften des Nickelkomplexes **C4** beschrieben.

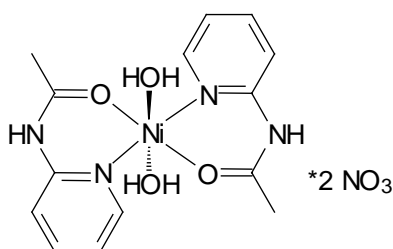
### C.2.1.6.1 Einleitung

Der Komplex **C4** besteht aus einem Nickel(II)-ion, das von zwei Liganden sekundären *N*-Acylamidins (**2**) koordiniert wird. Die acylierten Amidine koordinieren das Zentralion als zweizählige Liganden über ein Stickstoff- und ein Sauerstoffzentrum. Zusätzlich sind zwei Wassermoleküle an das Nickelion gebunden, woraus eine oktaedrische Koordinationssphäre resultiert (Abbildung 31). Die Art der Koordination ähnelt dem Nickel(II)-komplex, der von *J. C. J. Bart et al.* mit einem primären *N*-Acylamidin (**3**) synthetisiert wurde.<sup>[55]</sup>



**Abbildung 31:** Aufbau von Komplex **C4**

*N*-(2-Pyridyl)acetamid, das vergleichbare Koordinationsmöglichkeiten wie ein acyliertes Amidin besitzt, verwenden *E. Sinn* und *R. B. Martin* zur Komplexierung von Nickel(II)-, Zink(II)- und Palladium(II)-salzen.<sup>[59]</sup> Es bilden sich 2:1-Komplexe. Die Metallzentren werden dabei über ein Acylsauerstoffatom und ein iminisches Stickstoffzentrum koordiniert, die Liganden sind *trans* angeordnet. Im Palladiumkomplex liegt das *N*-(2-Pyridyl)acetamid einfach deprotoniert vor, die Nickel- und Zinkkomplexe besitzen neutrale Liganden und zwei zusätzlich koordinierte Wassermoleküle, was mit dem Aufbau von **C4** vergleichbar ist. Der von *Sinn* und *Martin* synthetisierte Nickel(II)-Komplex ist schematisch in Abbildung 32 gezeigt.



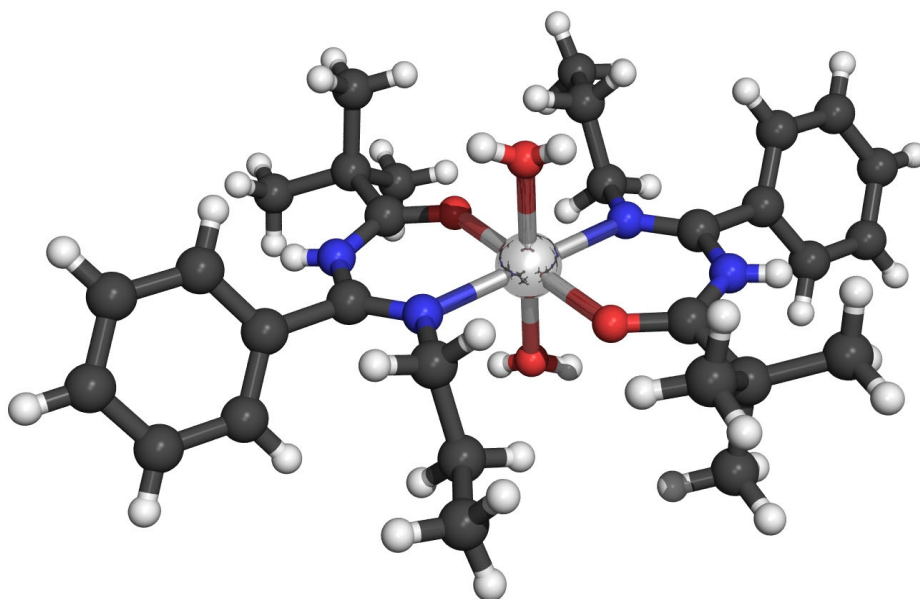
**Abbildung 32:** *N*-(2-Pyridyl)acetamid-Nickel(II)-Komplex

### C.2.1.6.2 Synthese von C4

Der Komplex **C4** wird aus *N*-Pivaloyl-*N'*-*n*-propylbenzamidin (**2a**) und Nickel(II)-perchlorat-hexahydrat in Acetonitril synthetisiert. Zwei Äquivalente des Liganden werden mit einem Äquivalent des Metallsalzes umgesetzt. Nach Zugabe von Diethylether fällt der Komplex als hellblaues Öl an, das langsam zum Feststoff kristallisiert. Die Ausbeute an **C4** ist mit 94 % nahezu quantitativ.

### C.2.1.6.3 Strukturbeschreibung von C4

Die Komplexverbindung **C4** kristallisiert im triklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung und -verfeinerung ergibt die Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2). Die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül. In abschließenden Verfeinerungszyklen ergaben sich Residualwerte von  $R=0.043$  bzw.  $R_w^2=0.113$ . Der „Goodness of Fit“-Wert betrug 1.011. Die Elementarzelle von **C4** enthält zwei Liganden *N*-Pivaloyl-*N'*-*n*-propylbenzamidin (**2a**), das Nickel(II)-ion und zwei Perchlorat-Anionen. Zwei Äquivalente Wasser sind an das Nickelzentrum angelagert. Die Struktur des Komplexes ist in Abbildung 33 dargestellt.



**Abbildung 33:** Kristallstruktur von Komplex **C4**

Das Zentralion Nickel ist nahezu perfekt oktaedrisch koordiniert. Je zwei Liganden *N*-Pivaloyl-*N'*-*n*-propylbenzamidin (**2a**) komplexieren das Nickelzentrum als zweizählige Liganden und bilden sechsgliedrige Chelatringe aus. Die verbleibenden Koordinationsstellen des Nickelions sind durch zwei Wassermoleküle belegt. Die *N*-Acylamidin-Liganden **2a**

koordinieren das Nickelzentrum über ein Acyl-Sauerstoffatom und ein iminisches Stickstoffatom. Die Bindungslängen der Liganden zum Nickelion betragen 2.028(1) Å für die Ni-O-Bindungen und 2.116(2) Å für die Ni-N-Bindungen. Diese Bindungslängen entsprechen den Werten, die bei vergleichbaren Komplexen mit Neutralliganden gefunden werden: Im *N*-(2-Pyridyl)acetamid-Nickel(II)-Komplex werden für die analogen Bindungen Längen von 2.020(2) und 2.079(3) Å gemessen.<sup>[59]</sup> Deutlich kürzer sind hingegen die Ni-O- und Ni-N-Bindungen im Komplex aus deprotoniertem *N*-Benzoylbenzamidin und Nickel(II)-ionen, hier betragen die Bindungslängen nur 1.837 bzw. 1.832 Å.<sup>[55]</sup>

Im Komplex **C4** sind die Liganden *trans* angeordnet, die N-Ni-N- und O-Ni-O-Bindungswinkel betragen exakt 180.00(14)°. Der N-Ni-O-Winkel ist 93.25(6)° bzw. 86.75(6)°, womit sich eine geringe Abweichung von der idealen Oktaedergeometrie ergibt. Die Bindungslänge vom Nickelion zum Wassermolekül mißt jeweils 2.064(2) Å, der zugehörige O-Ni-O-Winkel ist exakt 180.00(13)°. Auch in diesem Punkt stimmen die Meßwerte gut mit Literaturdaten überein, im vergleichbaren Nickelkomplex sind die koordinierten Wassermoleküle 2.096(2) Å vom Metallzentrum entfernt.<sup>[59]</sup>

Bei der Synthese von Komplex **C4** läuft im Liganden **2a** eine Wasserstoffwanderung ab (vergleiche oben). Durch diese Umlagerung eines Protons wird die Elektronendichteverteilung im Liganden optimiert, was eine Koordinierung des Metallions begünstigt. Ferner sind die Bindungen im Chelatring nach der Wasserstoffwanderung so verteilt, daß je zwei Doppelbindungen 1,4-ständig sind. Dadurch werden Spannungen im Sechsringchelate abgebaut. Die Bindungslänge des iminischen Stickstoffatoms zum Kohlenstoffatom entspricht mit 1.278(2) Å annähernd der der Carbonyl-Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung mit 1.233(2) Å.

Weitere Daten zum Komplex **C4** wie Meßparameter, Gitterkonstanten und Bindungswinkel sind im Anhang aufgeführt.

#### C.2.1.6.4 Spektroskopische Eigenschaften von C4

##### IR-Spektroskopie

Im IR-Spektrum von Komplex **C4** sind die Absorptionsbanden der funktionellen Gruppen des Liganden *N*-Pivaloyl-*N'*-*n*-propylbenzamidin (**2a**) zu finden. Im Vergleich mit dem unkomplexierten Amidin ist die Lage der (NH)- und der (C=O)-Banden von besonderem Interesse. Die Komplexbindung des Liganden zum Metallzentrum wird über die Heteroatome

dieser funktionellen Gruppen ausgebildet. Das Aussehen des Spektrums wird weiterhin durch die Umlagerung eines Protons von der Aminofunktion des Amidins beeinflusst.

Die Absorption der (NH)-Streckschwingung ist im Komplex **C4** bei  $3450\text{ cm}^{-1}$  zu messen, mit einer Schulter bei  $3420\text{ cm}^{-1}$ . Im Vergleich zum freien Liganden sind diese Signale zu größeren Wellenzahlen verschoben, beim *N*-Pivaloyl-*N'*-*n*-propylbenzamidin (**2a**) ist die Absorption der (NH)-Gruppe als breites Signal bei  $3215\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Im Komplex entspricht die Lage der (NH)-Bande exakt den Literaturdaten für die Absorption eines *N*-monosubstituierten Säureamids. Der Ligand **2a** entspricht nach der Wasserstoffwanderung einem solchen Amid, als weitere funktionelle Gruppe liegt eine iminische (C=N-R)-Gruppe vor. Die Absorption der (C=N)-Bindung ist im Spektrum nicht aufzulösen, die intensitätsstarke Carbonylabsorption überdeckt diese Bande.

Der Chelatligand *N*-Pivaloyl-*N'*-*n*-propylbenzamidin (**2a**) bildet über das Carbonylsauerstoffatom die zweite Koordination zum Nickelion. Im Komplex **C4** ist die Absorptionsbande der (C=O)-Valenzschwingung bei  $1680\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Beim freien Liganden **2a** liegt diese Bande um  $1600\text{ cm}^{-1}$  und damit ungewöhnlich tief für (C=O)-Valenzschwingungen. Diese Lage der Absorptionsbande wird bei primären *N*-Acylamidinen (**3**) mit einer Konjugation der  $\pi$ -Elektronen im Amidin und der Ausbildung von intramolekularen Wasserstoffbrücken erklärt.<sup>[27,28]</sup> Im komplexierten Amidin ist die Schwingungsbande der Carbonylgruppe bei  $1680\text{ cm}^{-1}$  zu finden, einer Wellenzahl, die den Literaturdaten für *N*-monosubstituierte Säureamide entspricht.<sup>[35]</sup>

Die weiteren IR-Absorptionsbanden sind bei Komplex und freiem Liganden im vergleichbaren Wellenzahlbereich.

### **<sup>1</sup>H NMR-Spektroskopie**

Im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum von **C4** sind nur verbreiterte Signale mit chemisch nicht aussagekräftigen Flächenverhältnissen zu messen. Der Paramagnetismus des zentralen Nickel(II)-ions verursacht die starke Linienverbreiterung. Eine Zuordnung der Absorptionsbanden gestaltet sich schwierig.

### **Massenspektrometrie**

Das matrix-unterstützte Laserdesorptions-Ionisations-Massenspektrum (MALDI) ergibt Signale für Fragmente von Komplex **C4**. Der Molekülbaustein größter Masse mit einem

Signal bei  $m/z = 549$  entspricht einem Fragment  $[C_{30}H_{43}N_4O_2Ni^+]$ . Diese Summenformel entspricht zwei Liganden *N*-Pivaloyl-*N'*-*n*-propylbenzamidin (**2a**) und einem Nickel(II)-ion, ein Ligand ist einfach deprotoniert. Bei  $m/z = 403$  läßt sich ein Aggregat  $[C_{15}H_{22}N_2ONiClO_4^+]$ , aus einem Liganden mit angelagertem Nickel- und Perchloration nachweisen. Ein weiteres monomeres Komplexfragment ist bei  $m/z = 304$  nachzuweisen. Dieses Signal rührt von einem deprotoniertem Liganden **2a** mit Nickel(II)-kation her. Schließlich wird auch der freie Ligand bei  $m/z = 247$  in einfach protonierter Form gefunden. Insgesamt läßt sich sagen, daß – neben der ESI-Massenspektrometrie – auch das MALDI-Meßverfahren geeignet ist, um erste Aussagen zum Aufbau der *N*-Acylamidin-Metallkomplexe zu treffen.

### UV/Vis-Spektroskopie

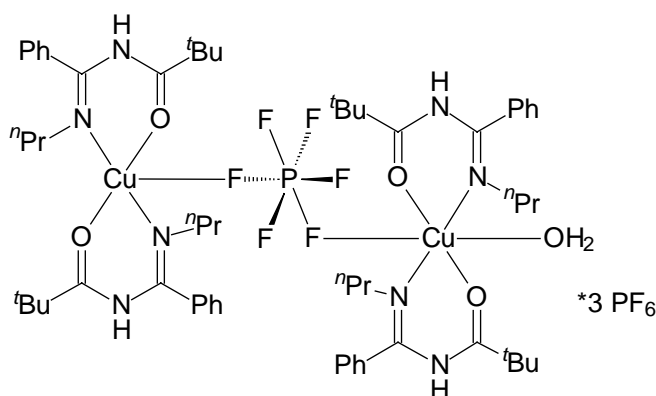
Im UV/Vis-Spektrum von **C4** sind bei 576 nm und 436 nm die intensitätsschwachen  $d \rightarrow d$ -Übergänge zu finden, der Absorptionskoeffizient beträgt jeweils nur  $24 M^{-1}cm^{-1}$ . Eine weitere intensitätsschwache Bande ist als Schulter im nahen Ultraviolettbereich bei 377 nm zu finden, der Absorptionskoeffizient ist  $38 M^{-1}cm^{-1}$ . Die Farbe des absorbierten Lichts liegt um den Bereich der Grünfarbtöne, die sichtbare Komplementärfarbe des gelösten Komplexes **C4** ist ein blasser Blauton.<sup>[58]</sup>

Die Banden der *Charge-Transfer*-Übergänge sind im UV-Bereich bei 261, 232 und 197 nm zu messen, die Absorptionskoeffizienten betragen zwischen 15000 und 36000  $M^{-1}cm^{-1}$ . Die Absorptionsbande bei 197 nm kann auch dem relativ intensitätsstarken  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang der (C=N)-Doppelbindung zugeordnet werden (Inner-Ligand-Bande).<sup>[35]</sup>

## C.2.1.7 Kupferkomplex C5

### C.2.1.7.1 Einleitung

Die Verbindung **C5** ist ein zweikerniger Kupferkomplex. Zwei Kupfer(II)-zentren werden vom Gegenion des Komplexes, dem Hexafluorophosphat-Anion, über lange Kupfer-Fluorbindungen verknüpft. Die Kupferionen sind jeweils von zwei Liganden sekundären *N*-Acylamidins (**2**) koordiniert. Das sekundäre *N*-Acylamidin (**2**) wirkt dabei als zweizähliger Ligand. Der schematische Aufbau von **C5** ist in Abbildung 34 wiedergegeben.



**Abbildung 34:** Aufbau von Komplex **C5**

Die Untereinheiten des zweikernigen Komplexes **C5** ähneln den im Rahmen der *Diplomarbeit* synthetisierten Komplexen aus primären *N*-Acylamidinen (**3**) und Kupfer(II)-salzen.<sup>[21,22]</sup> Auch bei den Komplexen mit primären *N*-Acylamidinen (**3**) wird das Kupferion über ein Stickstoff- und ein Sauerstoffzentrum des acylierten Amidins koordiniert. Bei den Komplexen wird allerdings keine Verbrückung zweier Metallzentren durch die Gegenionen des Kupfersalzes beobachtet.

Vergleichbare Kupferkomplexe mit acylierten Amidinliganden sind in der Literatur nicht bekannt. Allerdings gibt es Komplexverbindungen mit Liganden, die eine ähnliche Koordinationsgeometrie aufweisen wie acylierte Amidine. So wurden acylierte Amino-thiazole zu Komplexen mit verschiedenen Kupfer(II)-salzen umgesetzt.<sup>[60]</sup> Acetylierte Amino-triazole wurden von einer weiteren Arbeitsgruppe für die Komplexierung von Kupfer(II)-ionen eingesetzt.<sup>[61]</sup> In beiden Veröffentlichungen werden 2:1-Komplexe mit einer *trans*-Anordnung der Liganden beschrieben. Das Kupfer(II)-ion wird dabei jeweils über das Carbonyl-sauerstoffatom und ein iminisches Stickstoffzentrum koordiniert.

### C.2.1.7.2 Synthese von **C5**

Die Komplexverbindung **C5**, Bis(bis(*N*-pivaloyl-*N'*-*n*-propylbenzamidin))kupfer(II)-hexafluorophosphat-monohydrat, wird aus *N*-Pivaloyl-*N'*-*n*-propylbenzamidin (**2a**) und dem Kupfersalz Tetrakis(acetonitril)-kupfer(I)-hexafluorophosphat synthetisiert. Das Kupfer(I)-salz und zwei Äquivalente des Liganden werden in einer kleinen Menge Dichlormethan gelöst. Die farblose Lösung wird 30 Minuten gerührt. Eine beginnende Blaufärbung der Lösung deutet auf eine Oxidation eines Teils des einwertigen Kupfersalzes durch Luftsauerstoff hin. Diethylether wird zur Reaktionsmischung gegeben, woraufhin ein feiner

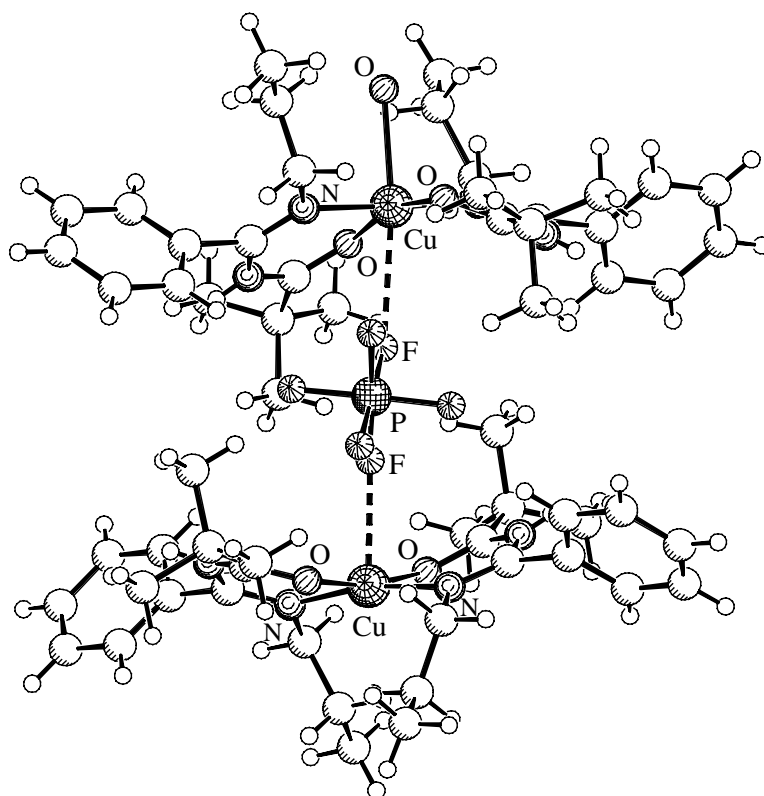


Niederschlag auftritt. Vermutlich kommt es zur Fällung von Kupferhydroxid. Durch die Autoxidation des Kupfer(I)-salzes ist der pH-Wert der Lösung ins basische verschoben. Spuren von Wasser im Ether führen zur Fällung von Kupfer(II)-hydroxid. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat mit Diethylether überschichtet. Innerhalb weniger Tage wachsen dunkelblaue Kristalle des zweikernigen Kupfer(II)-komplexes **C5**. Die Ausbeute liegt bei 61 %.

### C.2.1.7.3 Strukturbeschreibung von **C5**

Der Komplex **C5** liegt im triklinen Kristallsystem vor, die Raumgruppe ist  $P\bar{1}$  (Nr. 2). Die Elementarzelle enthält vier Liganden *N*-Pivaloyl-*N'*-*n*-propylbenzamidin (**2a**) und zwei Kupfer(II)-ionen, die über ein Hexafluorophosphat-Anion verbrückt sind. Drei weitere Hexafluorophosphat-Anionen befinden sich stark fehlgeordnet in der Elementarzelle. Eines der beiden Kupferzentren ist von einem Wassermolekül koordiniert. In der asymmetrischen Einheit von **C5** sind zwei Moleküle enthalten. Nach abschließenden Verfeinerungszyklen ergaben sich Residualwerte von  $R=0.054$  bzw.  $R_w^2=0.124$ . Der „Goodness of Fit“-Wert betrug 1.027.

Abbildung 35 zeigt die Struktur von Komplex **C5**. Jedes Kupferion wird von zwei Amidin-Liganden umgeben. Das Metall ist jeweils über das Sauerstoffatom und ein Stickstoffatom des sekundären *N*-Acylamidins (**2**) so koordiniert, daß ein sechsgliedriger Chelatring ausgebildet wird. Die Liganden sind *trans* angeordnet, die N-Cu-N- bzw. O-Cu-O-Bindungswinkel liegen bei etwa 170°. Beim *N*-Pivaloyl-*N'*-*n*-propylbenzamidin (**2a**) ist ein Proton der Amidin-Aminofunktion zum acylierten Stickstoffatom gewandert. Die Wasserstoffwanderung findet statt, um Spannungen im Sechsringchelate abzubauen und die Elektronenverteilung für die Koordinierung des Metallions zu optimieren (vergleiche Strukturbeschreibung von **C4**). Das Kupferion wird neben dem Carbonylsauerstoffatom über ein iminisches Stickstoffatom koordiniert. Eine analoge Koordinierung des Metallzentrums findet sich beim Komplex **C4**. 2:1-Komplexe mit einer *cis*-Anordnung der Liganden werden bei den Kupferkomplexen von primären *N*-Acylamidinen (**3**) und Kupfer(II)-trifluormethansulfonat beobachtet, die in früheren Arbeiten beschrieben sind.<sup>[21,22]</sup>



**Abbildung 35:** Röntgenstruktur von Komplex **C5**

Die beiden Kupferzentren im Komplex **C5** sind fünffach bzw. sechsfach koordiniert. Neben der Komplexierung durch jeweils zwei zweizählige Chelatliganden **2a** wird eine fünfte Koordinationsstelle durch das Fluoratom des verbrückenden Hexafluorosphats ausgebildet. Für das eine Kupferion ergibt sich damit eine verzerrte quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie. An das zweite Kupferion ist zusätzlich ein Wassermolekül koordiniert, dessen Protonen röntgenographisch nicht bestimmt wurden. Das Metallzentrum besitzt eine verzerrte oktaedrische Umgebung. Die Bindungsabstände der Cu-O-Bindungen zu den organischen Liganden betragen 1.937(4) Å und 1.942(4) Å für das quadratisch-pyramidal koordinierte Kupferion und 1.938(4) Å und 1.944(4) Å für das sechsfach koordinierte Metallzentrum. Die Cu-N-Bindungslängen sind 1.959(5) Å und 1.968(5) Å bzw. 1.975(5) Å und 1.977(5) Å. Die Bindungslängen entsprechen den Längen bei vergleichbaren *N*-Acylamidin-Kupferkomplexen.<sup>[21,22]</sup>

Das an ein Kupferzentrum gebundene Wassermolekül ist weiter vom Metall entfernt, die Cu-O-Distanz beträgt 2.326(9) Å. Noch größer ist die Entfernung der Kupferzentren zum verbrückenden PF<sub>6</sub><sup>-</sup>-Anion, die Cu-F-Bindungen messen 2.495 Å und 2.810 Å. Beide Kupferzentren sind weit voneinander entfernt, der Abstand beträgt 7.554 Å. Weitere Daten

zum Komplex **C5**, Meßparameter, Gitterkonstanten, Bindungswinkel, sind im Anhang aufgeführt.

#### C.2.1.7.4 Spektroskopische Eigenschaften von **C5**

##### IR-Spektroskopie

Im IR-Spektrum von **C5** ist die Lage der (NH)- und (CO)-Schwingungsbanden wichtig. Die Umlagerung eines Protons von der Aminogruppe zum zweiten Amidin-Stickstoffatom und die Komplexierung des Kupferzentrums beeinflussen die Lage der Banden der (NH)-Valenzschwingung. Im Spektrum des Liganden *N*-Pivaloyl-*N'*-*n*-propylbenzamidin (**2a**) gibt es eine breite Absorptionsbande für die (NH)-Streckschwingung bei  $3215\text{ cm}^{-1}$ . Im Spektrum des Komplexes ist die Absorption der (NH)-Schwingung bei größeren Wellenzahlen zu finden. Die scharfe Bande liegt bei  $3365\text{ cm}^{-1}$  mit einer Schulter bei  $3435\text{ cm}^{-1}$ . Wie bereits unter C.2.1.3.3 beschrieben, weisen *N*-monosubstituierte Säureamide Schwingungsbanden bei  $3460$  bis  $3400\text{ cm}^{-1}$  auf.<sup>[35]</sup> Die Absorptionsbande bei  $3365\text{ cm}^{-1}$  ist der sekundären (NH)-Funktion zuzuordnen und liegt annähernd im zu erwartenden Wellenzahlenbereich.

Eine weitere wichtige Absorptionsbande ist das Signal der Carbonylfunktion. Der Chelatligand *N*-Pivaloyl-*N'*-*n*-propylbenzamidin (**2a**) bildet über das Carbonylsauerstoffatom eine Koordination zum Kupfer aus. Beim unkomplexierten Liganden *N*-Pivaloyl-*N'*-*n*-propylbenzamidin (**2a**) liegt die Bande der Carbonylschwingung bei einer Wellenzahl von  $1600\text{ cm}^{-1}$ , was ein sehr kleiner Wert für (C=O)-Valenzschwingungen ist. Im komplexierten Amidin ist die Schwingungsbande der Carbonylgruppe bei  $1660\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Im Komplex **C5** liegt die Bande damit exakt im Wellenzahlenbereich, der für *N*-monosubstituierte Säureamide üblich ist.<sup>[35]</sup>

Das Metallion wird weiterhin über die (C=N)-Gruppe des Amidins koordiniert. Die Absorption der (C=N)-Valenzschwingung ist im Spektrum von **C5** nicht eindeutig identifizierbar und könnte von der intensitätsstarken Carbonylabsorption überdeckt werden. Eine anderes intensitätsstarkes IR-Signal ist bei  $840\text{ cm}^{-1}$  zu messen. Diese breite Bande stammt von der (PF)-Valenzschwingung des Hexafluorophosphat-Anions.

### **<sup>1</sup>H NMR-Spektroskopie**

Im Kernresonanzspektrum von **C5** können nur breite, wenig differenzierte Signale gemessen werden. Die Integrationsverhältnisse sind nicht aussagekräftig. Der Paramagnetismus der zentralen Kupfer(II)-ionen verursacht eine starke Linienverbreiterung. Eine Zuordnung der Absorptionsbanden zu den funktionellen Gruppen des Komplexes gestaltet sich schwierig.

### **Massenspektrometrie**

Im Elektrospray-Massenspektrum (ESI) von **C5** sind Teilstücke der Untereinheiten des Komplexes zu finden. Die zweikernige Struktur der über Hexafluorophosphat-Anionen verbrückten Kupferionen scheint nur im Festkörper vorzuliegen. In Lösung sind als Fragmente höherer Masse intensitätsschwache Signale bei  $m/z = 639$ ,  $m/z = 473$  und  $m/z = 401$  zu finden. Die Zuordnung der Peaks zu definierten Komplexfragmenten bleibt offen. Basispeak des Spektrum ist das Signal des protonierten Liganden **2a** bei  $m/z = 247$ .

### **UV/Vis-Spektroskopie**

Im UV/Vis-Spektrum von **C5** ist bei 652 nm der intensitätsschwache  $d \rightarrow d$ -Übergang zu finden, der Absorptionskoeffizient beträgt  $218 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Die Farbe des absorbierten Lichts liegt zwischen rot und orange, die sichtbare Komplementärfarbe des gelösten Komplexes **C5** ist blau.<sup>[58]</sup>

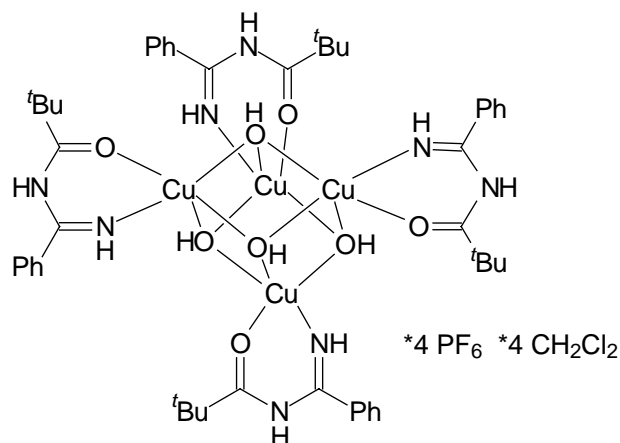
Die Banden der *Charge-Transfer*-Übergänge sind im UV-Bereich bei 267, 227 und 199 nm zu messen, die Absorptionskoeffizienten betragen zwischen  $37000$  und  $77000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Die Absorptionsbande bei 199 nm kann ebenfalls dem  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang der (C=N)-Doppelbindung zugeordnet werden.<sup>[35]</sup>

#### **C.2.1.8 Kupferkomplex C6**

Bei der Synthese des oben beschriebenen Komplexes **C5** wird das Edukt Tetrakis(acetonitril)-kupfer(I)-hexafluorophosphat während der Umsetzung mit sekundären *N*-Acylamidinen (**2**) durch Luftsauerstoff oxidiert. Es bildet sich eine stabile Komplexverbindung aus sekundärem Amidin (**2**) und Kupfer(II)-ionen. Im folgenden wird die Reaktion des Kupfer(I)-salzes mit einem primären *N*-Acylamidin (**3**) beschrieben.

### C.2.1.8.1 Einleitung und Literaturüberblick

Die Komplexverbindung **C6** besteht aus vier Kupfer(II)-zentren, die über Hydroxidgruppen so verbrückt sind, daß ein  $\text{Cu}_4(\text{OH})_4$ -Tetramer aufgebaut wird. Jedes Kupferion ist zusätzlich vom zweizähligen Liganden *N*-Pivaloylbenzamidin (**3a**) umgeben, eine quadratisch-pyramidale Koordinationssphäre resultiert (Abbildung 36).



**Abbildung 36:** Aufbau von Komplex **C6**

Hydroxo-verbrückte, cubanartige Kupfercluster repräsentieren einen sehr ungewöhnlichen Strukturtyp und sind in der Literatur fast unbekannt. Von den oxo-verbrückten  $\text{Cu}_4\text{O}_4$ -Tetrameren sind hingegen mehrere Beispiele beschrieben.<sup>[62]</sup> Mehrkernige Kupfer(II)-Verbindungen werden als Modellsubstanzen für magnetische Untersuchungen verwendet. Die Wechselwirkung der magnetischen Zentralatome über die verbrückenden Ligandenatome hinweg führt zu einem paramagnetischen, ferromagnetischen oder antiferromagnetischen Verhalten der Komplexverbindungen. Welche magnetischen Eigenschaften ein Tetramer besitzt, hängt vom Aufbau des Komplexes, von den Bindungsabständen und -winkeln und der Art der verbrückenden Heteroatome ab.

Bislang ist nur ein einziger hydroxo-verbrückter, cubanartiger Kupfercluster in der Literatur beschrieben worden: *J. Sletten et al.* konnten ein durch Hydroxid-Ionen verbrücktes  $\text{Cu}_4(\text{OH})_4$ -Tetramer als Nebenprodukt bei der Umsetzung von Kupfer(II)-hexafluorophosphat und organischem Bipyridyl-Liganden (bpy) synthetisieren.<sup>[63]</sup> In einer älteren Veröffentlichung wird ebenfalls die Synthese eines  $\text{Cu}_4(\text{OH})_4$ -Clusters postuliert. Allerdings widersprechen die spektroskopischen Daten dieser Hypothese – was die Autoren selbst zugeben – so daß anzunehmen ist, daß kein derartiger Kubus dargestellt wurde.<sup>[64]</sup>

Das hydroxo-verbrückte Kupfer-Tetramer mit Bipyridyl-Liganden von *Sletten et al.* ist hingegen einwandfrei charakterisiert und röntgenographisch vermessen worden. Die Autoren beschreiben den Komplex als aus zwei  $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{bpy})_2]^{2+}$ -Dimeren aufgebaut, die über lange axiale Kupfer-Sauerstoffbindungen zu einer tetranuklearen Verbindung verbunden sind. Die axialen Bindungslängen vom Kupfer(II)-ion zum Sauerstoffatom sind 2.486 und 2.585 Å, die Cu-O-Bindungslängen innerhalb der  $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{bpy})_2]^{2+}$ -Dimeren betragen zwischen 1.947 und 1.962 Å. Die Längen der Bindungen vom Kupfer zu den Stickstoffzentren der Bipyridyl-Liganden messen 1.981 bis 1.995 Å. In den Dimeren werden Cu-O-Cu-Winkel von 96.6 und 96.4° gemessen. Die Dimere sind relativ unsymmetrisch aufgebaut, sowohl die Bindungslängen als auch Bindungswinkel zwischen chemisch äquivalenten Zentren differieren leicht. Beide Dimere sind räumlich gegeneinander versetzt und leicht zueinander gekippt. Das Kristallsystem des  $\text{Cu}_4(\text{OH})_4$ -Tetramer ist monoklin mit der Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15).

Als Ursache für die Bildung des cubanartigen Tetramers nennen die Autoren den Einfluß des Hexafluorophosphat-Anions. Eine Vielzahl von hydroxo-verknüpften dimeren Bipyridyl-Kupfer(II)-Komplexen ist bekannt. Mit Perchlorat- oder Sulfationen als Gegenionen bilden sich bevorzugt isolierte  $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{bpy})_2]^{2+}$ -Dimere mit monodentat koordinierten Anionen, wogegen Nitrationen die Bildung eindimensionaler Ketten fördern. Bei dieser eindimensionalen Anordnung verknüpfen die Nitrationen jeweils ein Kupferion mit einer Hydroxidgruppe des benachbarten Dimers. Das Hexafluorophosphat-Anion im  $\text{Cu}_4(\text{OH})_4$ -Tetramer ist hingegen über Fluoratome schwach an zwei Kupferzentren koordiniert und fördert so die Ausbildung des Clusters.<sup>[63]</sup>

Die magnetischen Eigenschaften des von *Sletten et al.* synthetisierten cubanartigen  $\text{Cu}_4(\text{OH})_4$ -Clusters ähneln denen einfacher  $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{bpy})_2]^{2+}$ -Dimere. Das Kupfertetramer zeigt ein ferromagnetisches Verhalten. Die magnetischen Eigenschaften hydroxo-verbrückter Kupfer(II)-Dimere sind für eine große Anzahl an Verbindungen ausführlich untersucht worden und gut verstanden.<sup>[65]</sup> Für die genaue Auswertung der magnetischen Messungen des Clusters konnten nun einerseits nur die Dimere betrachtet werden, ohne einen Austausch untereinander. Wurde andererseits eine interdinukleare Wechselwirkung angenommen, verbesserte sich die Genauigkeit der Auswertung geringfügig. Insgesamt gesehen zeigte das  $\text{Cu}_4(\text{OH})_4$ -Tetramer im Vergleich zu ferromagnetischen, dinuklearen Bis( $\mu$ -hydroxo)kupfer(II)-komplexen einen nur geringen ferromagnetischen Austausch.<sup>[63]</sup>

### C.2.1.8.2 Synthese von Komplex C6

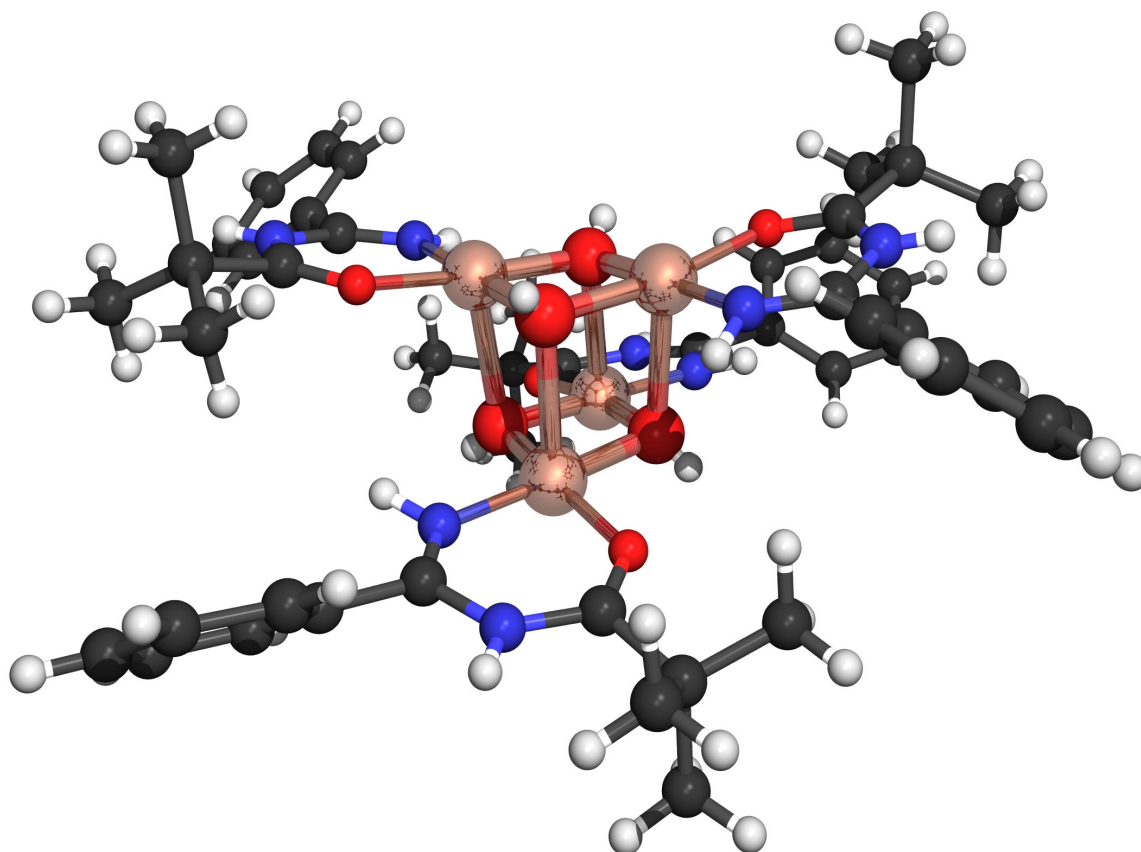
Die Synthese von Komplex **C6** wird unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen durchgeführt wie bei der Darstellung von Komplex **C5** (siehe C.2.1.7). Als Ligand wird das primäre *N*-Acylamidin *N*-Pivaloylbenzamidin (**3a**) eingesetzt.<sup>[21]</sup> Zur Darstellung von Komplex **C6** wird ein äquimolares Gemisch aus *N*-Pivaloylbenzamidin (**3a**) und Tetrakis(acetonitril)-kupfer(I)-hexafluorophosphat in Dichlormethan gelöst. Die zunächst farblose Lösung wird 10 Minuten gerührt, ein Teil des Kupfersalzes wird durch Luftsauerstoff oxidiert. Unter Rühren wird eine kleine Menge Wasser zugefügt. Ein feiner Niederschlag wird abfiltriert, und das Filtrat wird mit Diethylether überschichtet. Innerhalb weniger Tage wachsen blaue Kristalle von **C6**. Das Produkt ist ein vierkerniger, tetragonaler Kupfer(II)-Komplex. Die Ausbeute beträgt 43 %.

### C.2.1.8.3 Strukturbeschreibung von C6

Der Komplex **C6** besteht aus vier Kupferzentren, vier Liganden *N*-Acylamidin **3a** und vier Hydroxidionen. In der Elementarzelle sind vier Äquivalente des Lösungsmittels Dichlormethan eingelagert. Die Strukturlösung und -verfeinerung ergibt, daß die Kristalle von **C6** in einer sehr symmetrischen Raumgruppe kristallisieren. Das Kristallsystem ist tetragonal, als Raumgruppe wird  $I\bar{4}$  (Nr. 82) gefunden. Die abschließende Verfeinerung ergab Residualwerte von  $R=0.048$  bzw.  $R_w^2=0.124$ . Der „Goodness of Fit“-Wert betrug 1.035. In der asymmetrischen Einheit von **C6** ist ein viertel Molekül enthalten.

Abbildung 37 zeigt die Röntgenstruktur von Komplex **C6**. Vier Kupfer- und vier Hydroxidionen liegen auf den Ecken eines tetragonalen Prismas. Jedes Kupferzentrum wird von einem Äquivalent Amidin koordiniert. Die Koordinationszahl der Kupferionen ist fünf, zwei Bindungen werden vom Liganden *N*-Pivaloylbenzamidin (**3a**) ausgebildet. Die Koordination erfolgt über ein Acyl-Sauerstoffatom und ein Stickstoffatom, ein sechsgliedriger Chelatring wird gebildet. Die Bindungsabstände zum organischen Liganden betragen 1.978(3) Å für die Cu-O-Bindung und 1.935(3) Å für die Cu-N-Bindung. Bei **3a** ist ein Wasserstoffatom von der Aminogruppe zum zweiten Amidin-Stickstoffatom gewandert. Das koordinierende Amidin-Stickstoffatom liegt damit als iminisches Zentrum vor (zur Deutung der Protonenwanderung siehe obige Strukturbeschreibungen). Weitere Koordinationsstellen der Kupferzentren werden durch Hydroxidgruppen abgesättigt. Jedes Kupferion ist von drei Hydroxidionen umgeben. Die Cu-O-Bindungslängen zu den verbrückenden Hydroxidionen betragen 1.930(3) Å und

1.957(3) Å. Diese Bindungslängen entsprechen den Werten, die für den anderen bekannten  $\text{Cu}_4(\text{OH})_4$ -Cluster berichtet werden.<sup>[63]</sup> Die Bindung vom Kupferzentrum zur weiter entfernten, axialen Hydroxidgruppe mißt bei **C6** 2.359(3) Å und ist damit kürzer als die vergleichbaren Bindung in der literaturbekannten Verbindung. Die Kupfer-Kupfer-Abstände in **C6** betragen 2.953(1) und 3.226(1) Å und entsprechen damit ungefähr den Metallabständen im literaturbekannten Tetramer.



**Abbildung 37:** Kristallstruktur von Komplex **C6**

Der Koordinationspolyeder der Kupferzentren ist eine leicht verzerrte quadratische Pyramide. Die Cu-O-Cu-Winkel betragen  $96.30(10)^\circ$  und  $97.04(11)^\circ$ . Weitere Daten zum Komplex **C6** wie Meßparameter, Gitterkonstanten, Abstände und Winkel sind im Anhang aufgeführt.

Die Umsetzung von *N*-Pivaloylbenzamidin (**3a**) mit Kupferhexafluorophosphat führt somit zur Bildung des ungewöhnlichen cubanartigen Tetramers **C6**. Der Ligand *N*-Pivaloylbenzamidin (**3a**) wurde schon mehrfach mit Kupfer(II)-salzen umgesetzt.<sup>[21,22]</sup> Bei der Reaktion von **3a** mit Kupfer(II)-chlorid in Acetonitril bildet sich ein monomerer 1:1-Komplex aus einem Äquivalent Ligand mit über Stickstoff- und Sauerstoffzentrum koordiniertem



Kupferchlorid aus. Die Reaktion von **3a** mit Kupfer(II)-trifluormethansulfonat in Acetonitril führt zur Bildung eines einkernigen 2:1-Komplex, bei dem zwei Äquivalente *N*-Acylamidin (**1**) das Kupfertriflat jeweils über ein Stickstoff- und ein Sauerstoffatom komplexieren. Die Triflat-Gegenionen sind dabei über lange Cu-O-Bindungen an das Kupferion koordiniert.

Im Unterschied zu den genannten Komplexverbindungen bildet sich bei der Synthese von **C6** kein einkerniger, sondern ein tetramerer Komplex aus. Die Ursache für die Clusterbildung könnte in den geänderten Reaktionsbedingung liegen. **C6** wird beispielsweise nicht aus Acetonitril auskristallisiert, sondern im weniger stark koordinierten Lösungsmittel Dichlormethan synthetisiert. Wichtiger noch scheint der Einfluß des Gegenions Hexafluorophosphat zu sein. Die Anwesenheit von Hexafluorophosphat-Anionen könnte eine Clusterbildung begünstigen.<sup>[63]</sup>

#### C.2.1.8.4 Spektroskopische Eigenschaften von **C6**

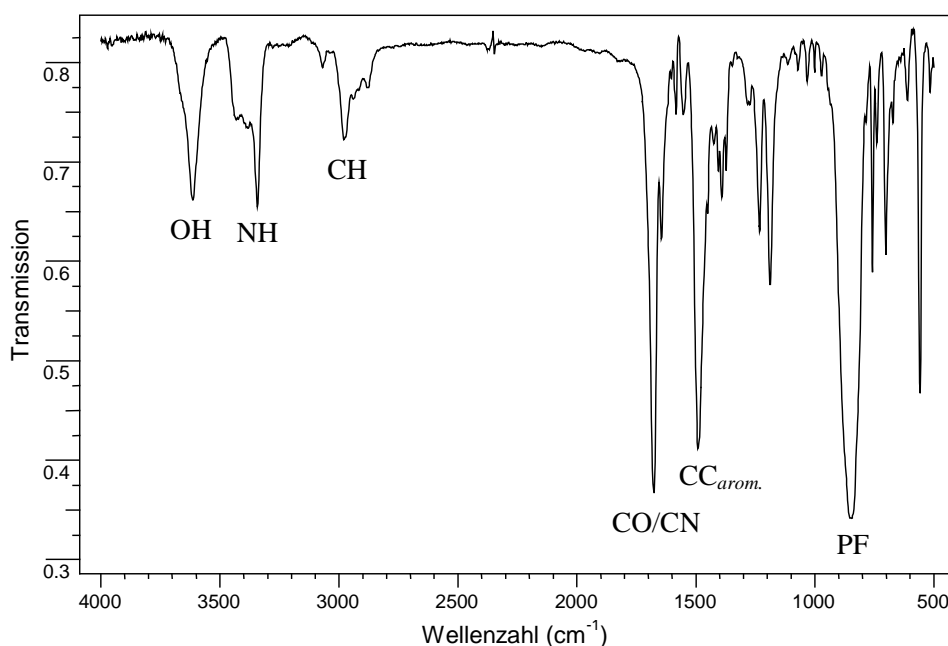
##### IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum von Komplex **C6** wird in Abbildung 38 gezeigt. Im Spektrum sind die Banden der (NH)- und (CO)-Schwingungen und die Absorption der verbrückenden Hydroxidgruppen bedeutsam. Die Signale der (OH)-Gruppen sind als intensitätsstarkes Dublett bei  $3620\text{ cm}^{-1}$  und  $3615\text{ cm}^{-1}$  zu finden, was mit entsprechenden Literaturwerten für hydroxo-verbrückte Kupfer(II)-Verbindungen übereinstimmt.<sup>[63,66]</sup> Die Kupferzentren werden weiterhin vom primären *N*-Acylamidin (**3**) über die Carbonylgruppe und über ein iminisches Stickstoffatom koordiniert. Die Umlagerung eines Protons im organischen Liganden von der Aminogruppe zum zweiten Amidin-Stickstoffatom und die Komplexierung des Kupferzentrums beeinflussen wiederum die Lage der Banden der (NH)-Valenzschwingung. Im Spektrum des Liganden *N*-Pivaloylbenzamidin (**3a**) sind Absorptionsbanden für symmetrische und asymmetrische (NH)-Streckschwingungen bei  $3320\text{ cm}^{-1}$  und  $3160\text{ cm}^{-1}$  zu finden.<sup>[21]</sup> Im Spektrum des Komplexes sind bei  $3390$ ,  $3380$  und  $3340\text{ cm}^{-1}$  die zu größeren Wellenzahlen verschobenen Absorptionen der (NH)-Schwingungen zu messen. Die Banden sind intensitätsstark und nicht verbreitert, was auf eine definierte Bindungsumgebung ohne Wasserstoffbrückenbindungen hindeutet. *N*-monosubstituierte Säureamide weisen (NH)-Schwingungsbanden bei  $3460$  bis  $3400\text{ cm}^{-1}$  auf, iminische ( $\text{R}_2\text{C}=\text{N-H}$ )-Gruppen

absorbieren bei Wellenzahlen von 3400 bis 3300  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>[35]</sup> Die Absorptionsbanden um 3380  $\text{cm}^{-1}$  sind der Säureamid-(NH)-Funktion zuzuordnen und liegen bei ungewöhnlich kleinen Wellenzahlen. Das Signal bei 3340  $\text{cm}^{-1}$  ist die Absorption der iminischen (NH)-Gruppe.

Die Bande der Carbonylfunktion erscheint bei einer Wellenzahl von 1680  $\text{cm}^{-1}$  und liegt in einem für *N*-monosubstituierte Säureamide üblichen Energiebereich. Die Absorptionsbande der (C=N)-Bindung ist im Spektrum nicht zweifelsfrei zuzuordnen und wird vermutlich von der intensitätsstarken Carbonylabsorption überlagert. Eine weitere wichtige Bande ist die sehr starke Absorption bei 845  $\text{cm}^{-1}$ , die von der (PF)-Valenzschwingung des Hexafluorosphat-Anions herrührt.

Die verbleibenden Banden im IR-Spektrum von **C6** stimmen weitgehend mit dem Spektrum des Komplexliganden *N*-Pivaloylbenzamidin (**3a**) überein.



**Abbildung 38:** IR-Spektrum von Komplex **C6**

### <sup>1</sup>H NMR-Spektroskopie

Für das <sup>1</sup>H NMR-Spektrum von Komplex **C6** gilt, was auch zu NMR-Spektren der anderen Komplexe mit paramagnetischen Zentralatomen ausgeführt wurde: Die Signale sind stark verbreitert und weisen uneinheitliche Flächenverhältnisse auf. Für eine hochsymmetrische Verbindung wie Komplex **C6** sind nur wenige Signale im NMR-Spektrum zu erwarten.

Trotzdem ist eine Vielzahl von Peaks im Spektrum vorhanden. Eine Auswertung der verbreiterten Signale gestaltet sich problematisch.

### Massenspektrometrie

Im Elektrospray-Massenspektrum (ESI) des Komplexes ist das Signal mit der größten Masse bei  $m/z = 617$  zu messen. Dieser Peak entspricht einem Komplexbaustein aus einem Kupferzentrum, zwei Liganden *N*-Pivaloylbenzamidin (**3a**) und einem Hexafluorophosphat-Anion. In einer Lösung von Komplex **C6** lassen sich also nur einkernige Teilstücke detektieren. Ein weiteres Signal erscheint bei  $m/z = 471$  und ist einem Komplex aus zwei Amidin-Liganden und einem Kupfer(II)-ion zuzuordnen, wobei ein Ligand einfach deprotoniert ist. Ein Signal bei  $m/z = 236$  entspricht dem zweifach positiven Fragment aus einem Kupferzentrum und zwei Liganden **3a**, was daran zu erkennen ist, daß der Abstand der Isotopenpeaks nur halb so groß ist wie bei einfach positiven Molekülpeaks. Basispeak des Spektrums ist das Signal bei  $m/z = 205$ , was dem protonierten Liganden *N*-Pivaloylbenzamidin (**3a**) entspricht.

### UV/Vis-Spektroskopie

Die Absorptionsbande des  $d \rightarrow d$ -Übergangs ist bei einer Wellenlänge von 625 nm zu finden, der Absorptionskoeffizient beträgt  $278 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Der gelöste Komplex **C6** absorbiert Licht oranger Farbe, die Lösung ist blau gefärbt.<sup>[58]</sup> Die  $d \rightarrow d$ -Absorption erfolgt bei nur geringfügig kleineren Wellenlängen als beim Komplex **C5**. In einer Lösung der Komplexe **C6** bzw. **C5** ist die Ligandensphäre des Kupfers und damit die energetische Aufspaltung der *d*-Orbitale sehr ähnlich. Die weiteren Signale im Elektronenspektrum von **C6** sind den intensitätsstarken *Charge-Transfer*- und Inner-Ligand-Übergängen zuzuordnen. Diese Elektronenübergänge bewirken Absorptionsbanden bei 247 und 202 nm; die Absorptionskoeffizienten sind sehr groß und betragen 70000 und  $112000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

#### C.2.1.8.5 Magnetische Messungen zu Komplex C6

Die elektronischen und magnetischen Eigenschaften von mononuklearen Übergangsmetallkomplexen sind im Rahmen der erweiterten Ligandenfeldtheorie relativ gut verstanden.<sup>[67]</sup> In polynuklearen Übergangsmetallkomplexen treten jedoch zusätzliche Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren auf. So entsprechen die magnetischen Eigenschaften nicht mehr

denen isolierter Metallionen. Prinzipiell werden diese zusätzlichen Wechselwirkungen in zwei Gruppen unterteilt. Es gibt einerseits die dipolare Spin-Spin-Wechselwirkung durch den Raum. Jeder Elektronen- oder Kernspin kann als ein magnetischer Dipol betrachtet werden, der ein magnetisches Feld erzeugt. Die gegenseitige Beeinflussung der Felder dieser Spins wird durch die dipolare Wechselwirkung beschrieben. Die zweite Gruppe der Wechselwirkungen beruht auf einem Elektronenaustausch über Bindungen. Eine Überlappung von Orbitalen führt dabei zur Wechselwirkung der Metallzentren. Dabei kann eine Überlappung entweder direkt zwischen den Metallorbitalen erfolgen (direkter Austausch) oder indirekt durch Überlappung der Metallorbitale mit den Orbitalen verbrückender Liganden (Superaustausch).<sup>[68]</sup>

Die Ursache der dipolaren Wechselwirkung sind magnetische Felder. Die dipolare Wechselwirkung ist in polynuklearen Übergangsmetallkomplexen nur schwach und wird in der Regel vernachlässigt, zumal ihr Beitrag zur Kopplung von Elektronenspins umgekehrt proportional zur dritten Potenz des Abstandes der beteiligten Zentren ist.<sup>[69]</sup> Die zweite Gruppe der Wechselwirkungen ist wichtiger, die dominierende Austauschwechselwirkung ist elektrostatischer Natur. So werden bei einer dinuklearen Einheit AB die Elektronen des Atoms A nicht nur von Kern A, sondern auch von Kern B angezogen. Mit dem elektrostatischen Hamiltonoperator können Aussagen zum Mechanismus dieser Wechselwirkung getroffen werden. Dieser Hamiltonoperator wird oft auch als realer Hamiltonoperator bezeichnet. Um die Austauschwechselwirkung zu quantifizieren, d. h. Parameter für die Energien zu finden, wird ein weiterer Operator verwendet, der phänomenologische Spinhamiltonoperator.<sup>[70]</sup> Der Spinhamiltonoperator für einen tetranuklearen Komplex ist in Gleichung 1 aufgeführt.<sup>[69]</sup>

$$\hat{H} = -2 \sum_{i < j}^4 J_{ij} \mathbf{S}_i \mathbf{S}_j + \hat{H}_{\text{Nullfeld}} + \hat{H}_{\text{Elektronen-Zeeman}} + \hat{H}_{\text{Hyperfein}} + \hat{H}_{\text{Kernquadrupol}} + \hat{H}_{\text{Kern-Zeeman}}$$

**Gleichung 1:** Phänomenologischer Spinhamiltonoperator

Der erste Term der Gleichung 1 wird Heisenberg-Dirac-van Vleck-Operator (HDvV-Operator) genannt. Der HDvV-Operator beschreibt die Wechselwirkung lokaler Elektronenspins miteinander. Die skalaren Größen  $J_{ij}$  stehen dabei für die isotrope Austauschwechselwirkung zwischen zwei Spins  $S_i$  und  $S_j$ . Der zweite Term der Gleichung berücksichtigt die lokale Nullfeldaufspaltung. Die Elektronen-Zeeman- und Kern-Zeeman-Operatoren beschreiben

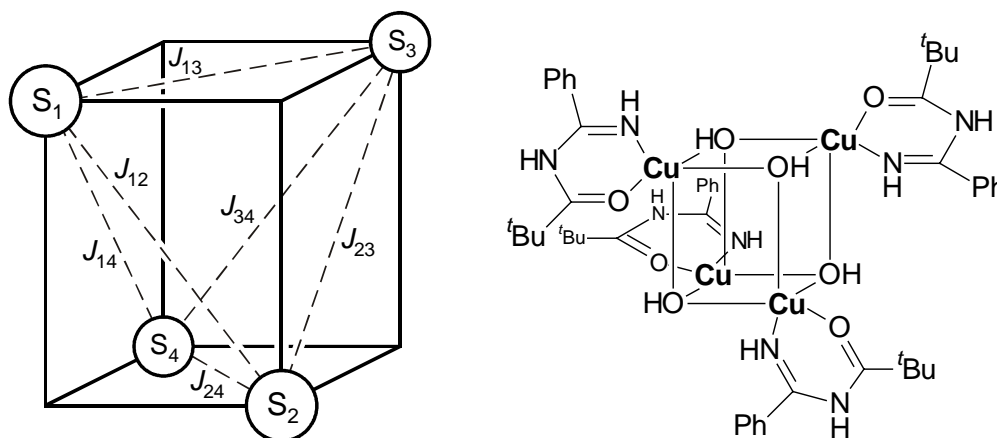
jeweils die Wechselwirkung des Elektronen- bzw. Kernspins mit einem Magnetfeld. Die Hyperfeinwechselwirkung ist ein Maß für die Kopplung des lokalen Elektronenspins  $S_i$  mit einem lokalen Kernspin. Der Kernquadrupoloperator schließlich beschreibt die Wechselwirkung des Kernquadrupolmoments mit einem elektronischen Feldgradienten am Kernort.

Für die Auswertung von Magnetmessungen an Kupfer(II)-Komplexen sind der Heisenberg-Dirac-van Vleck-Operator und der Elektronen-Zeeman-Operator notwendig. Der HDvV-Operator für einen vierkernigen Komplex ist in Gleichung 2 aufgeführt.

$$\hat{H}_{\text{HDvV}} = -2J_{12}\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2 - 2J_{13}\mathbf{S}_1\mathbf{S}_3 - 2J_{14}\mathbf{S}_1\mathbf{S}_4 - 2J_{23}\mathbf{S}_2\mathbf{S}_3 - 2J_{24}\mathbf{S}_2\mathbf{S}_4 - 2J_{34}\mathbf{S}_3\mathbf{S}_4$$

**Gleichung 2:** HDvV-Operator eines tetranuklearen Komplexes

Das allgemeine Kopplungsschema für einen Komplex mit vier Elektronenspins ist in Abbildung 39 gezeigt, jeder Elektronenspin  $S_i$  kann mit jedem anderen Spin  $S_j$  wechselwirken. Zum Vergleich ist der Aufbau des vierkernigen Komplexes **C6** abgebildet.



**Abbildung 39:** Allgemeines Kopplungsschema eines tetragonalen, vierkernigen Komplexes (links) und schematischer Aufbau von Komplex **C6** (rechts)

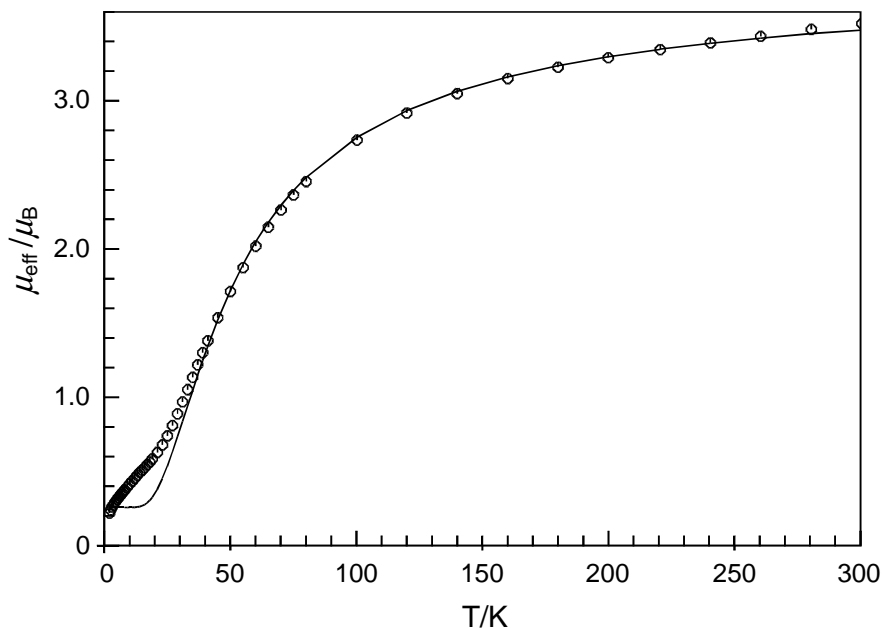
Der in der Magnetmessung untersuchte Komplex **C6** ist hochsymmetrisch aufgebaut und liegt in einer perfekten  $\bar{4}$  bzw.  $D_{2d}$ -Symmetrie vor. **C6** besteht aus zwei äquivalenten Kupfer(II)-Dimeren, die über lange, axiale Bindungen verknüpft sind. Die Symmetrie der Verbindung ermöglicht eine weitere Vereinfachung von Gleichung 2. Die skalaren Größen  $J_{ij}$  der isotropen Austauschwechselwirkung können auf zwei Parameter reduziert werden. Einerseits ist eine starke Wechselwirkung zwischen den Kupferzentren innerhalb eines Dimers anzunehmen, eine Nahkopplung  $J$  mit  $J=J_{13}=J_{24}$ . Zum anderen sollte eine schwächere

Austauschwechselwirkung zwischen den Spins der verschiedenen Dimere vorliegen, also eine Fernkopplung  $J'$ , wobei  $J'=J_{12}=J_{14}=J_{23}=J_{34}$  ist. Für den Heisenberg-Dirac-van Vleck-Operator von **C6** ergibt sich daraus die vereinfachte Gleichung 3.

$$\hat{H}_{\text{HDvV}} = -2J(\mathbf{S}_1\mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_2\mathbf{S}_4) - 2J'(\mathbf{S}_1\mathbf{S}_2 + \mathbf{S}_1\mathbf{S}_4 + \mathbf{S}_2\mathbf{S}_3 + \mathbf{S}_3\mathbf{S}_4)$$

**Gleichung 3:** HDvV-Operator von **C6**

Die Magnetmessung zu Komplex **C6** wurde im Temperaturbereich von 2 bis 300 K durchgeführt.<sup>[b]</sup> In einem SQUID-Magnetometer (*Superconducting Quantum Interference Device*) wurde dazu die Magnetisierung einer Probe von **C6** als Funktion von Temperatur und angelegtem Magnetfeld gemessen. Das effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  als Funktion der Temperatur ist in Abbildung 40 gezeigt. Die Meßwerte sind als Punkte in die Abbildung eingezeichnet, die zusätzlich gezeichnete Kurve ist das Resultat einer Simulationsrechnung.<sup>[c]</sup>



**Abbildung 40:** Magnetmessung von Komplex **C6**

- 
- b) Die Magnetmessung wurde in der Arbeitsgruppe *Prof. Dr. Rainer Pöttgen* von *Dr. Manfred Möller* im Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität durchgeführt.
- c) Die Auswertung der Magnetmessung erfolgte in Zusammenarbeit mit *Dr. Thorsten Glaser*, Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität.

Die Magnetmessung von **C6** ergibt für hohe Temperaturen ein effektives magnetisches Moment von  $3.5 \mu_B$ , was recht genau dem Erwartungswert für vier ungekoppelte, paramagnetische Kupfer(II)-zentren entspricht. Der Erwartungswert beträgt  $3.46 \mu_B$  für einen angenommenen g-Wert von 2.0; bzw.  $3.64 \mu_B$  für einen g-Wert von 2.1.

Mit sinkender Meßtemperatur verringert sich das effektive magnetische Moment von **C6**, indikativ für eine antiparallele Anordnung der Spins der vier ungepaarten Elektronen im Kupferkomplex. Für Temperaturen unter 100 K sinkt das effektive magnetische Moment deutlich, nahe 2 K wird ein Wert von  $0.2 \mu_B$  erreicht. Die Komplexverbindung **C6** zeigt ein antiferromagnetisches Verhalten. Theoretisch ergibt sich für vierkernige Substanzen mit einer antiferromagnetischen Wechselwirkung der Zentren bei 0 K aufgrund der vollständigen antiparallelen Ausrichtung aller Elektronenspins ein magnetische Moment von Null. Allerdings können Spuren paramagnetischer Verunreinigungen ein verbleibendes magnetisches Moment verursachen, so daß auch nahe 0 K ein  $\mu_{\text{eff}} > 0$  resultiert.

Zur quantitativen Auswertung der Magnetmessung wurden die Meßergebnisse mit Hilfe eines Spinhamiltonoperators simuliert, der nur den HDvV- und den Elektronen-Zeeman-Operator beinhaltet. Die Simulation der Magnetmessung erfolgte mit dem Programm JULIUS.<sup>[71]</sup> Dazu wurden verschiedene Parameter so angepaßt, daß der berechnete Kurvenverlauf möglichst gut mit den Meßwerten übereinstimmt. Ein Verunreinigung durch paramagnetische Substanzen wurde ebenfalls berücksichtigt. Für die Simulation der Magnetmessungsdaten von **C6** wurde eine einkernige, paramagnetische Verunreinigung von maximal 2.2 % angenommen, wobei dieser Wert auf die Molmasse des vierkernigen Clusters bezogen ist, weswegen der tatsächliche Anteil dieser paramagnetischer Verunreinigung deutlich geringer ist. Die weiteren Werte der Anpassung sind für die Nahkopplung eine Kopplungskonstante  $J = -48 \text{ cm}^{-1}$  und für die schwächere Fernkopplung der Wert  $J' = -13 \text{ cm}^{-1}$ . Die Simulation der Magnetmessung stimmt oberhalb von 50 K recht gut mit den Meßwerten überein (vergleiche Kurve in Abbildung 40). Bei Temperaturen von weniger als 50 K ergibt sich allerdings eine deutliche Abweichung zwischen Meßwerten und berechneter Kurve, die sich nicht durch eine einkernige, paramagnetische Verunreinigung erklären läßt. In der im Magnetometer vermessenen Probe von **C6** lag vermutlich eine Nebenkomponekte vor, die selbst ein temperaturabhängiges Verhalten von  $\mu_{\text{eff}}$  zeigt. Vermutlich handelt es sich bei dem Nebenbestandteil um einen dimeren Kupferkomplex, der sich aus dem Cluster durch den

Bruch der langen, axialen Kupfer-Sauerstoff-Bindungen bilden kann. Spuren eines solchen Dimers sind bei den spektroskopischen Untersuchungen und auch bei der Elementaranalyse des Clusters nur schwer nachzuweisen. Bei der Magnetmessung einer Substanz mit antiferromagnetisch gekoppelten Elektronenspins sind jedoch auch kleine Anteile von Nebenprodukten klar zu erkennen. Während bei hohen Temperaturen hauptsächlich das magnetische Moment des Hauptproduktes zu messen ist, läuft bei niedrigen Meßtemperaturen  $\mu_{\text{eff}}$  der antiferromagnetisch gekoppelten Zentren gegen Null. Im Meßbereich niedriger Temperaturen können so Nebenbestandteile, die ein magnetisches Moment besitzen, die Meßwerte beeinflussen. Mit Hilfe einer erneuten Magnetmessung von Komplex **C6** sollen genauere Aussagen zu Art und Anteil des Nebenbestandteils der Verbindung getroffen werden.

Bei der Magnetmessung von Komplex **C6** ergibt sich insgesamt, daß die paramagnetischen Kupfer(II)-zentren der vierkernigen Verbindung eine antiferromagnetische Wechselwirkung zeigen. Damit unterscheidet sich das magnetische Verhalten dieses neuen, hochsymmetrischen Clusters deutlich vom bislang einzigen bekannten  $\text{Cu}_4(\text{OH})_4$ -Tetramer, der ein ferromagnetisches Verhalten aufweist.<sup>[63]</sup> Mit einer erneuten Magnetmessung und Simulationsrechnung sollen in Zukunft präzisere Zahlenwerte für die verschiedenen magnetischen Parameter erhalten werden, wodurch möglichst eine bessere Übereinstimmung von berechneten und gemessenen magnetischen Momenten auch im Bereich kleiner Temperaturen erreicht werden soll.

## C.2.2 Komplexe mit Oligonitrilen

### C.2.2.1 Einführung und Literaturüberblick

In den obigen Kapiteln wurde auf mehrere Metallkomplexe mit sekundären *N*-Acylamidinen (**2**) als Liganden eingegangen. Die sekundären *N*-Acylamide (**2**) lassen sich als kurzkettinge Modellverbindung für Oligonitrile auffassen, als 1-Oxa-3,5-diazapentadiene. Im folgenden werden Koordinationsverbindungen von längerkettingen Oligonitrilen mit Metallsalzen beschrieben.

Bislang wurden nur drei Komplexe mit Oligonitrilliganden in der Literatur beschrieben. Zwei langkettinge, phenylsubstituierte Oligonitrile wurden zur Komplexierung von



Palladium(II)-chlorid eingesetzt.<sup>[8]</sup> Es bildeten sich mononukleare 1:1-Komplexe mit einer *cis*-Palladiumdichlorid-Einheit. Ein weiterer Oligonitril-Metallkomplex wurde vor kurzem von C. Möllers synthetisiert.<sup>[9]</sup> Dabei konnte ein Oligocyanamid mit Zink(II)-chlorid ebenfalls zu einem monomeren Komplex umgesetzt werden.

In dieser Arbeit wurde erstmalig systematisch die Eignung der Oligonitrile als Komplexliganden untersucht. Eine Vielzahl von Metallsalzen wurde dabei für eine Komplexbildung mit Oligonitrilen eingesetzt. Palladium(II)-chlorid erwies sich dabei als sehr gut geeignetes Metallsalz für Oligonitril- und Oligocyanamid-Komplexe. Im folgenden werden sieben Komplexverbindungen beschrieben, die mit diesem Metallsalz erhalten wurden. Zunächst wird auf die Umsetzung eines 1-Oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatriens mit dem Palladiumsalz Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid eingegangen.

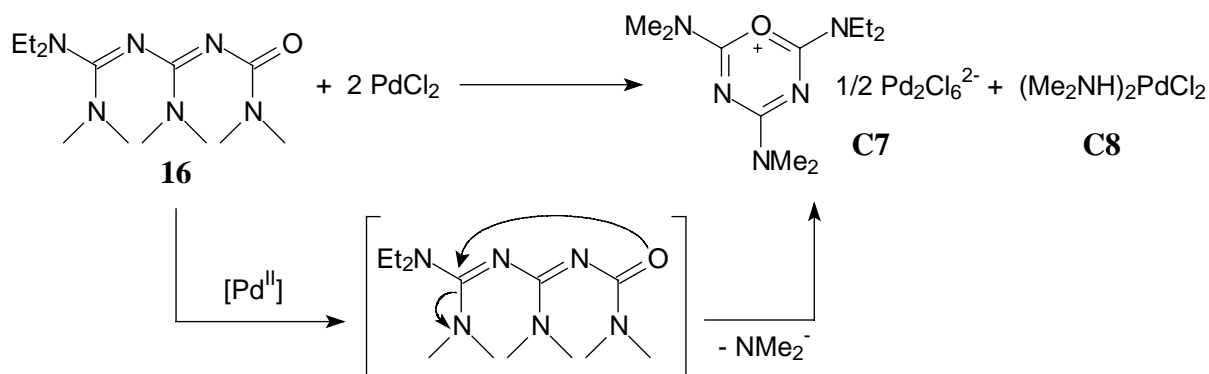
### C.2.2.2 Umsetzung von 1-Oxa-3,5-diazahexatrien **16** mit Palladiumchlorid

#### C.2.2.2.1 Synthese der Verbindungen **C7** und **C8**

Die Umsetzung von 6-Diethylamino-2,4,6-tris(dimethylamino)-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien (**16**) mit Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid führt zur Bildung von zwei Verbindungen, **C7** und **C8**. Zur Synthese der Verbindungen wird ein äquimolares Gemisch aus Oligocyanamid und Palladium(II)-salz in Dichlormethan gelöst. Nach einigen Minuten wird Diethylether zu der Lösung gegeben. Eine schwache Trübung tritt auf, die abfiltriert wird. Das Filtrat wird mit Ether überschichtet. Nach etwa einer Woche fällt als Hauptprodukt das Oxadiaziniumsalz 2-Diethylamino-4,6-bis(dimethylamino)-1-oxa-3,5-diazinium-trichloropalladat (**C7**) als roter, kristalliner Feststoff aus. Das Oxadiaziniumsalz wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute beträgt 33 %. Nach weiteren vier Wochen fällt aus der Mutterlauge als Nebenprodukt mit 19 % Ausbeute Bis(dimethylamino)palladium(II)-chlorid (**C8**) in Form gelber, quaderförmiger Kristalle aus.

Das Hauptprodukt der Umsetzung von **16** mit Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid ist ein Oxadiaziniumsalz. Das Oligocyanamid **16** zersetzt sich im Sinne einer Rückreaktion der Synthese von 1-oxa-substituierten Oligonitrilen. Die Darstellung der Oligonitrile erfolgt im Regelfall durch die nukleophile Ringöffnung eines Oxadiaziniumsalzes (vergleiche C.1.2). Bei der Reaktion von **16** zum Oxadiaziniumsalz wirkt das Palladiumchlorid nicht als Komplexligand, sondern als Lewis-Säure. Die Bildung von Oxadiaziniumsalzen wird durch Lewis-Säuren katalysiert. Die Reaktion vom Oligocyanamid zum Oxadiaziniumsalz ist in

Abbildung 41 dargestellt. Das Gegenion des kationischen Oxadiaziniumsalzes **C7** ist die korrespondierende Base der Lewis-Säure, das Trichloropalladium-Anion bzw. sein Dimer.



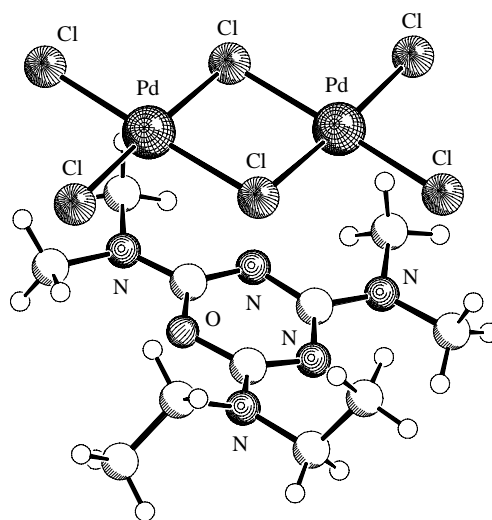
**Abbildung 41:** Reaktionsweg zur Synthese des Oxadiaziniumsalzes **C7**

Im Verlauf der Reaktion vom Oligocyanamid zum Oxadiaziniumsalz wird ein Äquivalent Dimethylamid abgespalten. Dieses Anion wird vermutlich von im Lösungsmittel vorhandenen Wasserspuren zum Amin protoniert. Das Dimethylamin ist ein guter Ligand und komplexiert überschüssiges Palladiumchlorid und bildet so das Nebenprodukt der Reaktion, Bis(dimethylamino)palladium(II)-chlorid (**C8**). **C8** ist im Unterschied zu **C7** keine neue Verbindung, der Komplex wird in einer Veröffentlichung von 1984 erstmalig beschrieben.<sup>[72]</sup>

#### C.2.2.2.2 Strukturbeschreibung

Das Oxadiaziniumsalz 2-Diethylamino-4,6-bis(dimethylamino)-1-oxa-3,5-diazinium-trichloropalladat (**C7**) kristallisiert im triklinen Kristallsystem, die Raumgruppe ist  $P\bar{1}$  (Nr. 2). Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Molekül Oxadiaziniumsalz. Nach der abschließenden Verfeinerung ergaben sich Residualwerte von  $R=0.024$  bzw.  $R_w^2=0.058$ , der „Goodness of Fit“-Wert betrug 1.049.

In der Elementarzelle von **C7** liegen der planare Sechsring des Oxadiaziniumkations und das Palladiumtrichlorid-Dimer schichtweise übereinander. Abbildung 42 zeigt die Kristallstruktur der Verbindung **C7**.

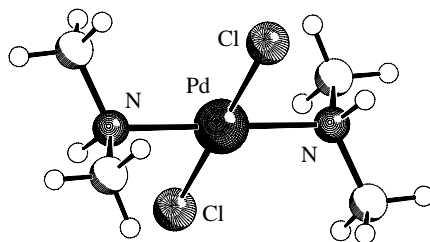


**Abbildung 42:** Röntgenstruktur des Oxadiaziniumsalzes **C7**

In der Literatur ist die Kristallstruktur nur eines aminosubstituierten Oxadiaziniumsalzes bekannt. Dabei handelt es sich um das leicht zugängliche Edukt der Oligocyanaamide, 2,4,6-Tris(dimethylamino)-1-oxa-3,5-diazinium-chlorid (**15**).<sup>[50]</sup>

Die Bindungslängen der C-O-Bindungen bei **C7** unterscheiden sich mit 1.349(3) und 1.371(2) Å nur wenig. Die C-N-Bindungen im Sechsring messen 1.312(3) und 1.316(3) sowie 1.368(2) und 1.339(3) Å. Die Längen der Bindungen zu den Substituenten des Ringes, die C-N-Bindungen zu den Dialkylaminogruppen, betragen 1.320(3), 1.323(3) und 1.312(3) Å. Es zeigt sich, daß alle C-N-Bindungen annähernd die gleiche Bindungslängen besitzen, lediglich die Bindung im Heterocyclus zwischen N3 und C4 ist mit 1.368(2) Å geringfügig länger. Bemerkenswert ist die kurze Bindungslänge der C-N-Bindungen zu den exocyclischen Aminogruppen, die wesentlich kürzer sind als Einfachbindungen. Diese Bindungssituation weist deutlich auf eine Delokalisierung von Ladung in **C7** hin, zumal die drei Dialkylaminogruppen auch annähernd koplanar zum zentralen Ringsystem angeordnet sind. Die positive Ladung im Oxadiaziniumion läßt sich also nicht ausschließlich einem Zentrum zuordnen, sondern ist über das gesamte Molekül verteilt. Eine ähnliche Bindungssituation und eine koplanare Anordnung der exocyclischen Substituenten findet sich auch in der Struktur von **15**.<sup>[50]</sup>

Der Aufbau und die spektroskopischen Eigenschaften des Nebenprodukts der Synthese, Bis(dimethylamino)palladium(II)-chlorid (**C8**), wurden bereits in der Literatur diskutiert.<sup>[72]</sup> Auf eine erneute Beschreibung der Eigenschaften von **C8** wird daher verzichtet. Abbildung 43 zeigt die Struktur von **C8**.



**Abbildung 43:** Kristallstruktur von Bis(dimethylamino)palladium(II)-chlorid (**C8**)

### C.2.2.2.3 Spektroskopische Eigenschaften von Oxadiaziniumsalz **C7**

#### IR-Spektroskopie

Im IR-Spektrum von **C7** sind die charakteristischen Absorptionsbanden der aliphatischen (CH)-Gruppen zwischen  $2975$  und  $2875\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Die Signale der (C=O)- und (C=N)-Gruppen werden als starke Absorptionen bei  $1705\text{ cm}^{-1}$  und  $1610\text{ cm}^{-1}$  gemessen. Die starke Absorptionsbande bei  $1705\text{ cm}^{-1}$  wird in der Literatur mit der Streckschwingung der Gruppe (C=NMe<sub>2</sub><sup>+</sup>) erklärt, die in mesomeren Grenzformeln der Dimethylamino-substituierten Oxadiaziniumsalze auftreten kann.<sup>[50]</sup>

#### <sup>1</sup>H NMR-Spektroskopie

Im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum von **C7** ergeben alle Methylgruppen und beide Methylengruppen scharfe Signale. Die Methylgruppen sind dabei magnetisch nicht äquivalent, exakt sechs Methylabsorptionen sind im Spektrum bei 3.45 bis 3.79 ppm sowie 1.31 und 1.33 ppm zu finden. Abbildung 44 zeigt das <sup>1</sup>H NMR-Spektrum des Oxadiaziniumsalzes **C7**.

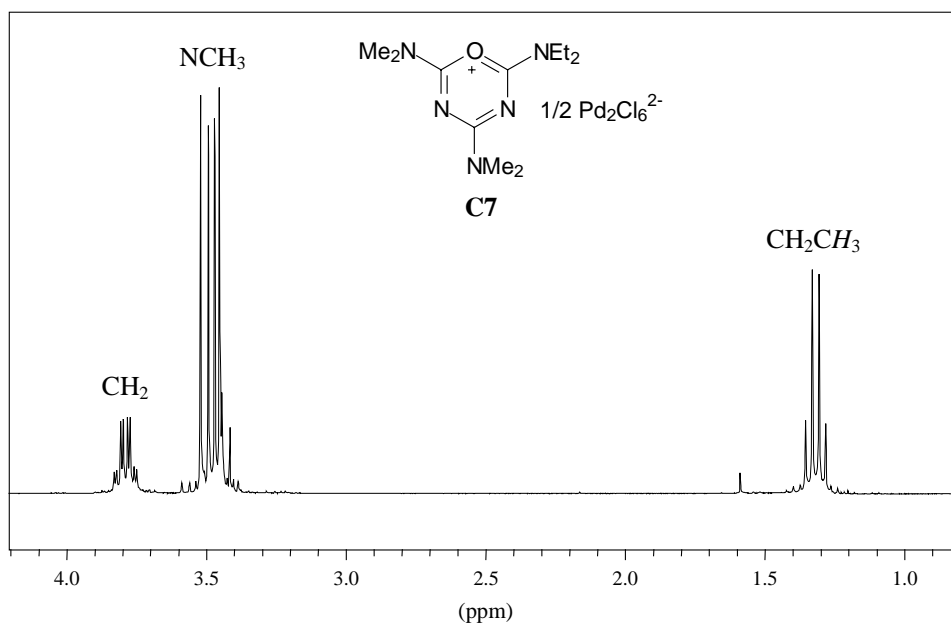


Abbildung 44:  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von Oxadiaziniumsalz **C7**

### $^{13}\text{C}$ NMR-Spektroskopie

Das  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum von Verbindung **C7** ist in Abbildung 45 dargestellt. Für die Methylgruppen und Methylengruppen ergeben sich auch im Kohlenstoff-NMR diskrete und scharfe Absorptionsbanden zwischen 12.5 und 44.8 ppm, die Signale der Kohlenstoffatome des zentralen Sechsrings sind bei 155.3, 156.1 und 160.1 ppm zu messen.

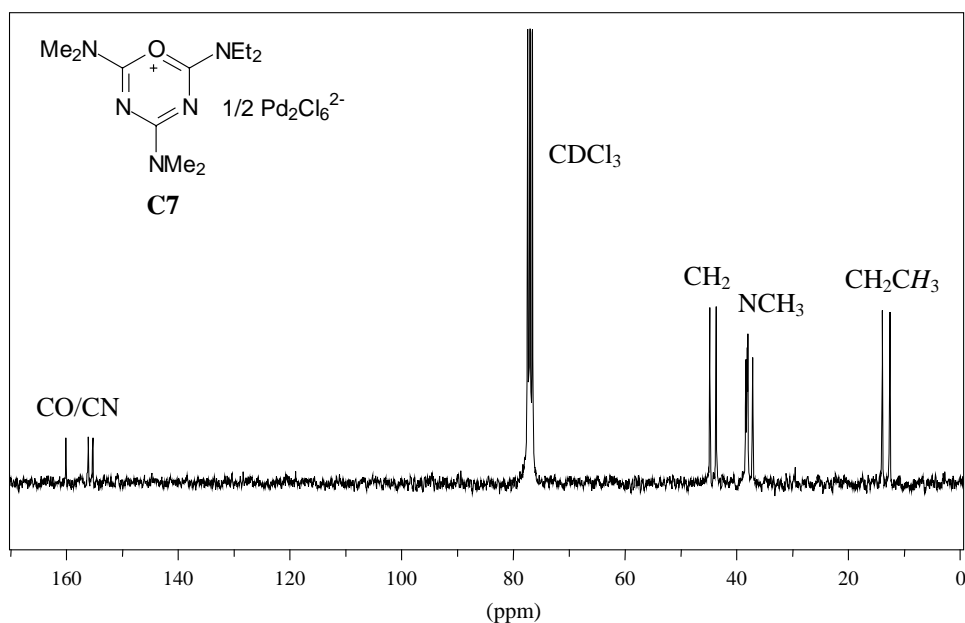


Abbildung 45:  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum von Oxadiaziniumsalz **C7**

## Massenspektrometrie

Im ESI-Massenspektrum von **C7** ist bei  $m/z = 240$  das Oxadiaziniumkation als Basispeak des Spektrums zu messen. Ein intensitätsschwaches Signal bei  $m/z = 212$  läßt sich auf ein anderes Oxadiaziniumion zurückführen, das sich aus dem Oligonitril **16** bildet, wenn nach der Cyclisierung die Diethylaminogruppe und nicht ein Dimethylaminorest abgespalten wird (vergleiche Abbildung 41).

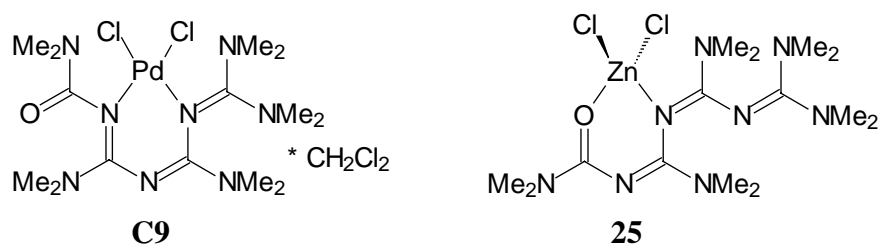
## UV/Vis-Spektroskopie

Im sichtbaren Bereich des UV/Vis-Spektrums ist bei 400 nm mit einer Schulter bei 451 nm die Absorption eines  $d \rightarrow d$ -Überganges zu messen. Dieser Elektronenübergang tritt im Palladiumtrichlorid-Dimer auf und bedingt die orangefarbene Farbe des Oxadiaziniumsalzes. Die Absorptionskoeffizienten  $\epsilon$  betragen 244 und  $180 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  und sind damit recht klein,  $d \rightarrow d$ -Übergänge sind quantenmechanisch verboten. Im Ultraviolettbereich sind intensitätsstarke Absorptionen bei 330, 244, 214 und 195 nm zu messen. Die Absorptionskoeffizienten sind teilweise größer als  $45000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Die Banden werden durch *Charge-Transfer*-Übergänge bedingt. Die Absorptionsbande bei 195 nm läßt sich auch dem intensitätsstarken  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang der (C=N)-Doppelbindung zuordnen (Inner-Ligand-Bande).<sup>[35]</sup>

### C.2.2.3 2,4,6,8,8-Pentakis(dimethylamino)-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen-palladium(II)-chlorid (**C9**)

#### C.2.2.3.1 Einführung

Die Komplexverbindung **C9** wird aus dem Oligocyanamid 2,4,6,8,8-Pentakis(dimethylamino)-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen (**18**) und Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid synthetisiert. **C9** ist ein einkerniger Komplex. Das Oligocyanamid **18** koordiniert das Palladiumion als bidentater Chelatligand über zwei iminische Stickstoffzentren. Der Ligand wurde zuvor nur einmal erfolgreich als Komplexligand eingesetzt. Dabei führte die Umsetzung von Zinkchlorid mit **18** mit 11 %iger Ausbeute zum monomeren 1:1-Komplex **25**.<sup>[9]</sup> In **25** wird das Metallzentrum über ein Stickstoffatom und das carbonylische Sauerstoffatom koordiniert. Analog zu **C9** resultiert ein sechsgliedriger Chelatring, hier jedoch unter Einbeziehung der terminalen Acylgruppe des Liganden. Der schematische Aufbau beider Komplexverbindungen ist in Abbildung 46 wiedergegeben.



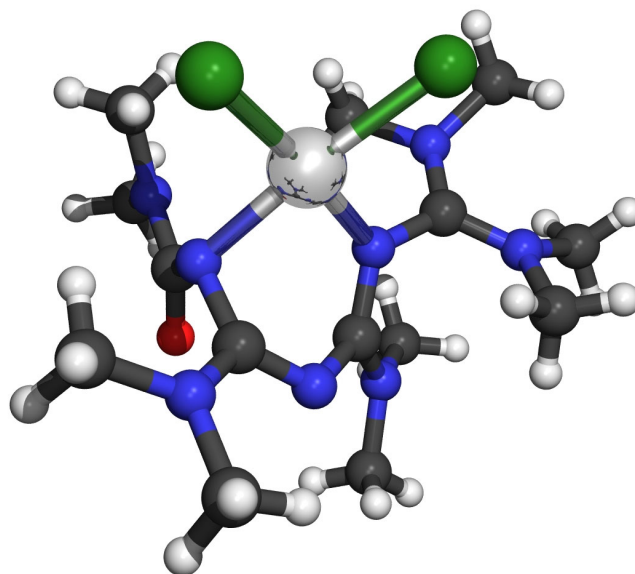
**Abbildung 46:** Komplexverbindungen des Liganden **18**

### C.2.2.3.2 Synthese von Komplex **C9**

Die Koordinationsverbindung **C9** ist der erste Palladiumkomplex, der aus einem Oligocyanamid erfolgreich synthetisiert wurde. Zur Darstellung von **C9** wird ein äquimolares Gemisch beider Edukte in Dichlormethan gelöst. Nach einigen Minuten gibt man Diethylether zur tiefroten Lösung. Ein feiner Niederschlag wird abfiltriert und verworfen. Die Zugabe von Ether zum Filtrat führt zur Fällung von Komplex **C9**. Innerhalb weniger Stunden bilden sich dunkelrote, plättchenförmige Kristalle. Die Kristallisation wird nach fünf Tagen abgebrochen, die Ausbeute an **C9** liegt bei 73 %.

### C.2.2.3.3 Strukturbeschreibung

Die Verbindung **C9** ist ein mononuklearer 1:1 Komplex mit einer *cis*-Palladiumdichlorid-Einheit. **C9** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung und -verfeinerung ergibt für den Komplex die Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14), in der asymmetrischen Einheit ist ein Molekül enthalten. Die abschließende Verfeinerung ergab Residualwerte von  $R=0.027$  bzw.  $R_w^2=0.065$ , der „Goodness of Fit“-Wert betrug 1.018. Die Elementarzelle von **C9** enthält ein Palladium(II)-zentrum, ein Äquivalent Oligocyanamid **18** und zwei Chloridionen. Ein Molekül Dichlormethan ist zusätzlich eingelagert. Die Struktur des Komplexes ist in Abbildung 47 dargestellt, in der Darstellung ist das Lösungsmittel nicht abgebildet.



**Abbildung 47:** Röntgenstruktur von Komplex **C9**

Das zentrale Palladiumion ist vierfach koordiniert, erwartungsgemäß resultiert eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie.<sup>[73]</sup> Zwei Chloridionen und das Oligonitril umgeben das Metallzentrum. Das Oligonitril fungiert als zweizähliger Ligand, die Stickstoffatome an Position 3 und 7 der (C=N)-Kette koordinieren das Metall so, daß ein sechsgliedriger Chelatring gebildet wird. Der Chelatring ist nicht planar, sondern liegt in einer Wannentwist-Konformation vor. Die weiteren Stickstoffzentren des Liganden koordinieren das Metallion nicht. Die Carbonylgruppe des Liganden ist vom Metallzentrum weg orientiert, das Palladiumion koordiniert bevorzugt die Stickstoffatome. Im Gegensatz dazu wird im Zinkchloridkomplex mit **18** das Metallion vom Carbonylsauerstoffatom und einem iminischen Stickstoffatom koordiniert (vergleiche Abbildung 46).<sup>[9]</sup>

Die Bindungslängen der Bindungen zum Palladium(II)-ion liegen bei **C9** im üblichen Längenbereich und betragen 2.049(2) und 2.066(2) Å für die Pd-N-Bindungen und 2.310(5) bzw. 2.305(5) Å für die Pd-Cl-Bindungen. Die N-Pd-Cl-Bindungswinkel sind fast rechtwinklig und messen 92.31(5)° und 92.23(5)°, die Winkelsumme der Bindungen zum Palladiumzentrum ist 359.83°.

Die Bindungslängen innerhalb des Oligonitrils werden durch die Komplexbildung erheblich beeinflusst. Die Unterscheidung zwischen Einfach- und Doppelbindungen, wie sie für den freien Liganden **18** getroffen werden kann, ist nicht mehr möglich. Die Bindungslängen im mittleren Teil der (C=N)-Kette sind annähernd gleich. So ist z. B. die formale



C-N-Einfachbindung, benachbart zur Carbonylfunktion, 1.384(3) Å lang; die in der Kette folgende frühere N=C-Doppelbindung mißt im Komplex 1.409(3) Å. Ein vergleichbar deutlicher Einfluß des koordinierten Metallkations auf die Bindungslängen im Oligocyanamid wird auch beim Zinkchloridkomplex **25** beobachtet.<sup>[9]</sup> Der Metallkomplex wird durch eine partielle Delokalisierung von  $\pi$ -Elektronen der (C=N)-Doppelbindungen stabilisiert, weswegen die Einfach- und Doppelbindungen in der Nitrilkette ununterscheidbar werden, eine positive Ladung kann über alle Stickstoffzentren des Liganden verteilt sein.

Die weiteren Daten zum Komplex **C9**, wie Meßparameter, Gitterkonstanten und Bindungswinkel, sind im Anhang aufgeführt.

#### C.2.2.3.4 Spektroskopische Eigenschaften von Komplex C9

##### IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum von Komplex **C9** entspricht weitgehend dem des freien Liganden **18**. Der überwiegende Teil der funktionellen Gruppen des Liganden ist von der Metallkoordinierung nicht betroffen. Allerdings sollten sich Elektronenverteilung und Bindungsstärken an den Metall-komplexierenden Stickstoffatomen unterscheiden. Die (C=N)-Banden sind im IR-Spektrum jedoch nicht eindeutig zu identifizieren, zumal die Carbonylgruppe im gleichen Wellenzahlenbereich mit hoher Intensität absorbiert.

##### <sup>1</sup>H NMR-Spektroskopie

Im Protonenspektrum sind die Signale der Dimethylaminogruppen des Liganden von **C9** zu erkennen. Im Unterschied zum unkomplexierten Oligocyanamid 2,4,6,8,8-Pentakis(dimethylamino)-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen (**18**) lassen sich fast alle Methylgruppen einzeln detektieren. Durch die Komplexbildung und damit räumliche Fixierung des ansonsten sehr strukturflexiblen Oligonitrils ergeben sich für alle Methylgruppen unterschiedliche magnetische Umgebungen. Im freien Liganden sind bei Raumtemperatur nur vier verschiedene Signale für die insgesamt zehn Methylgruppen zu messen. Im Komplex **C9** sind sechs Absorptionen der Methylgruppen zu erkennen, drei dieser Signale haben eine relative Fläche von drei, entsprechen also einer einzelnen Methylgruppe. Die chemische Verschiebung der Methylgruppen liegt zwischen 2.16 und 3.29 ppm. Dieser Bereich ist größer als beim freien Liganden, bei dem alle Methylgruppen zwischen 2.72 und 3.06 ppm

absorbieren. Ein weiterer Unterschied der Spektren von freiem und komplexiertem Liganden ist ein Singulett bei  $\delta = 5.31$  ppm im Spektrum von **C9**, hervorgerufen durch das in das Kristallgitter eingelagerte Lösungsmittel Dichlormethan.

### <sup>13</sup>C NMR-Spektroskopie

Für das <sup>13</sup>C NMR-Spektrum von **C9** gelten analoge Überlegungen. Im Spektrum des Komplexes sind mehr Signale zu erkennen als beim nicht komplexierten Oligocyanamid. Für die zehn Methylgruppen lassen sich sechs diskrete Signale zwischen 38.2 und 41.1 ppm detektieren, im freien Liganden **18** sind bei Raumtemperatur nur vier Absorptionen im Bereich von 36.3 bis 38.8 ppm zu messen. Eine Bande bei 53.5 ppm läßt sich wiederum dem im Kristall von **C9** eingelagerten Dichlormethan zuweisen. Schwieriger ist es, die Vielzahl von Signalen im Tieffeldbereich zu deuten. Für die (C=N)-Gruppen und die Carbonylfunktion ist – wie beim freien Oligocyanamid – eigentlich jeweils nur eine Absorption zu erwarten. Tatsächlich werden zwischen 150 und 170 ppm insgesamt acht Signale gemessen, was einen doppelten Signalsatz darstellt. In einer Lösung des Komplexes **C9** liegen vermutlich mehrere Konformere des Oligocyanamid-Liganden vor. <sup>13</sup>C NMR-Messungen bei -25 °C ergaben keine signifikante Veränderung der Spektren. Bei der tieferen Meßtemperatur verbreiterte sich ein Teil der Methylsignale, im Tieffeldbereich des Spektrum traten weiterhin acht Signale auf.

### Massenspektrometrie

Im Elektrospray-Massenspektrum (ESI) von Verbindung **C9** läßt sich das Signal mit der größten Masse bei  $m/z = 504$  dem Molekülpeak der protonierten Verbindung ohne Lösungsmittel zuordnen. Das ESI-Spektrum wird als methanolische Chloroformlösung aufgenommen, so daß das im Feststoff von **C9** eingelagerte Dichlormethan nicht nachgewiesen wird. Ein weiteres Signal bei  $m/z = 468$  läßt sich dem Kation zuordnen, das aus dem Lösungsmittel-freien **C9** nach Abspaltung eines Chloridions gebildet wird. Der Basispeak des Massenspektrums ist ein Signal bei  $m/z = 327$ , was dem protonierten, unkomplexierten Oligocyanamid **18** entspricht.

### UV/Vis-Spektroskopie

Die Absorptionsbanden des d→d-Überganges im sichtbaren Bereich des Elektronenspektrums von **C9** sind bei 402 nm mit einer Schulter bei 479 nm zu finden. Sichtbares Licht violetter Farbe wird absorbiert, die Komplementärfarbe des gelösten Komplexes ist Gelb.<sup>[58]</sup> Die

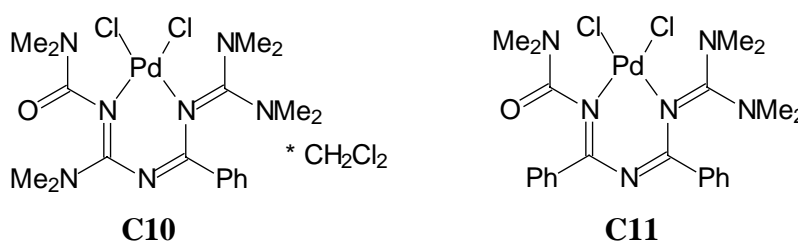
Absorptionskoeffizienten  $\varepsilon$  sind mit 768 und 340  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  recht klein, da die  $d \rightarrow d$ -Übergänge quantenmechanisch verboten sind. Im Ultraviolettbereich sind intensitätsstarke Absorptionen bei 290 und 260 nm zu messen. Diese Banden haben große Intensitäten ( $\varepsilon$  über 15000  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) und gehören zu den *Charge-Transfer*-Übergängen.

#### C.2.2.4 2,4,8,8-Tetrakis(dimethylamino)-6-phenyl-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen-palladium(II)-chlorid (C10)

##### C.2.2.4.1 Vorbemerkung zu den Komplexen C10 und C11

Zwei weitere Palladiumkomplexe mit Dimethylamino-substituierten Oligonitrilen wurden synthetisiert, die Komplexe **C10** und **C11**. Der Ligand bei Komplexverbindung **C10** ist das Oligocyanamid **19**, bei dem im Vergleich zum Liganden von Komplex **C9** eine Dimethylaminogruppe durch einen Phenylrest ausgetauscht wurde. Bei **C11** ist der Ligand das Oligonitril **20**, das sich aus dem Oligocyanamid **18** durch formalen Austausch von zwei Dimethylaminogruppen gegen Phenylreste ableiten läßt.

Die Komplexverbindungen **C10** und **C11** sind vergleichbar aufgebaut und ähneln der Verbindung **C9**. Beide Verbindungen bestehen aus einem zweizähligen Oligonitrilliganden und einer *cis*-Palladiumdichlorid-Einheit. Abbildung 48 zeigt den Aufbau der Komplexe **C10** und **C11**.



**Abbildung 48:** Aufbau der Komplexverbindungen **C10** und **C11**

Im folgenden wird auf die Synthese und spektroskopischen Eigenschaften von Komplex **C10** eingegangen; im Kapitel C.2.2.5 werden kurz die Besonderheiten von Komplex **C11** dargelegt.

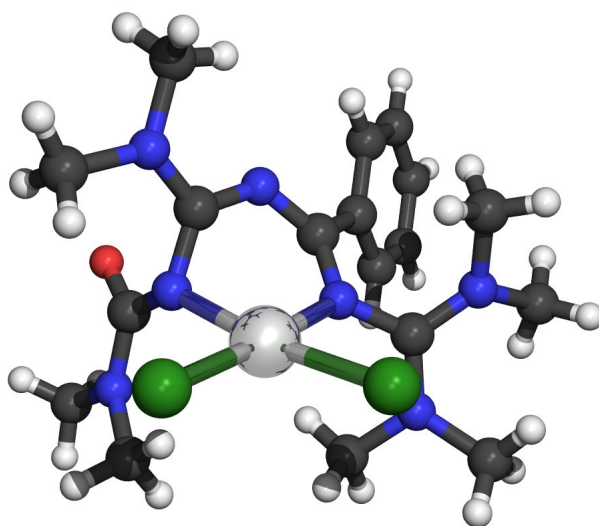
##### C.2.2.4.2 Synthese von Komplex C10

Der Ligand bei der Komplexsynthese von **C10** ist das Oligonitril 2,4,8,8-Tetrakis(dimethylamino)-6-phenyl-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen (**19**). Ein äquimolares Gemisch aus

Oligonitril und Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid wird in Dichlormethan gelöst. Nach einigen Minuten wird eine kleine Menge Diethylether zu der orangen Lösung gegeben. Zur Fällung von Komplex **C10** wird die Lösung vorsichtig mit Ether überschichtet. Nach wenigen Stunden beginnen orange, plättchenförmige Kristalle von **C10** zu wachsen. Nach etwa drei Tagen ist die Kristallisation abgeschlossen, die Ausbeute beträgt 82 %.

### C.2.2.4.3 Strukturbeschreibung

Der Komplex 2,4,8,8-Tetrakis(dimethylamino)-6-phenyl-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octa-tetraen-palladium(II)-chlorid (**C10**) ähnelt in Aufbau und Geometrie stark der Verbindung **C9** (siehe voriges Kapitel). **C10** ist ein mononuklearer 1:1 Komplex mit einer *cis*-Palladium-dichlorid-Einheit, der im monoklinen Kristallsystem kristallisiert. Aus der Strukturlösung und -verfeinerung ergibt sich die Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14). In der asymmetrischen Einheit ist ein Molekül enthalten. Nach den abschließenden Verfeinerungszyklen wurden Residualwerte von  $R=0.024$  bzw.  $R_w^2=0.056$  erreicht, der „Goodness of Fit“-Wert betrug 1.024. Die Elementarzelle von **C10** enthält das Palladium(II)-zentrum, ein Molekül Oligocyanamid **19** und zwei Chloridionen. Weiterhin ist ein Molekül Dichlormethan in die Elementarzelle eingelagert. Abbildung 49 zeigt die Struktur von Komplex **C10**, das eingelagerte Dichlormethan ist nicht dargestellt.



**Abbildung 49:** Kristallstruktur von Komplex **C10**

Das Palladium(II)-zentrum in Verbindung **C10** wird leicht verzerrt quadratisch-planar durch das Oligocyanamid und zwei Chloridionen koordiniert. Im Oligonitril sind die Stickstoffatome an Position 3 und 7 der (C=N)-Kette die Koordinationszentren, ein sechsgliedriger

Chelatring wird ausgebildet. Der Chelatring liegt – wie in der Struktur von Komplex **C9** – in einer Wannen-Twist-Konformation vor. Die anderen iminischen Stickstoffzentren des Oligonitrils koordinieren das Metallzentrum nicht.

Die Längen der koordinativen Bindungen sind 2.031(1) und 2.047(1) Å für die Pd-N-Bindungen und 2.312(5) bzw. 2.314(5) Å für die Pd-Cl-Bindungen. Diese Bindungslängen entsprechen Literaturdaten analoger Verbindungen. Die N-Pd-Cl-Bindungswinkel sind annähernd rechtwinklig und betragen 90.85(4)° und 91.78(4)°, die Winkelsumme der Bindungen zum Palladiumion ist 359.68°.

Weitere Daten zum Komplex **C10**, wie Meßparameter und Gitterkonstanten, sind dem Anhang zu entnehmen.

#### C.2.2.4.4 Spektroskopische Eigenschaften von Komplex **C10**

##### IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum von Komplex **C10** entspricht in Anzahl, Intensität und Wellenlängen der Banden weitgehend dem des freien Liganden **19**. Die Banden der an der Komplexierung beteiligten (C=N)-Gruppen sind nicht klar zu identifizieren, zumal die intensitätsstarke Carbonylabsorption im gleichen Energiebereich liegt. Über die Stärke der Bindungen zu den komplexierenden Stickstoffzentren lassen sich somit keine eindeutigen Aussagen machen.

##### <sup>1</sup>H NMR-Spektroskopie

Die Komplexierung des Oligocyanamids **19** führt zu leichten Änderungen im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum. Für sechs der acht Dimethylaminogruppen ergibt sich im Vergleich zum freien Liganden eine Tieffeldverschiebung um etwa 0.5 ppm. Die Lage der aromatischen Signale ist hingegen annähernd unverändert. Als zusätzliches Signal im Spektrum ist die Absorption der Methylenprotonen des in den Kristall eingelagerten Dichlormethans zu finden.

##### <sup>13</sup>C NMR-Spektroskopie

Das <sup>13</sup>C NMR-Spektrum von Komplex **C10** ist in Abbildung 50 gezeigt. Die Methylgruppen des Oligonitrils sind im Komplex im Vergleich zum freien Liganden **19** um etwa 2-3 ppm tieffeldverschoben. Vier Signale mit chemischen Verschiebungen von 38.8, 40.0, 40.1 und 42.2 ppm werden gemessen. Im Bereich der aromatischen Kohlenstoffatome zeigt sich nur für

das *ipso*-Kohlenstoffatom eine Änderung der chemischen Verschiebung. Eine Hochfeldverschiebung von fast 4 ppm auf 135.9 ppm wird beobachtet, was überraschend ist. Durch die Komplexierung des Metallkations wird die Elektronendichte im Liganden verringert. Eine Entschirmung der Atomkerne und damit eine Tieffeldverschiebung im NMR-Spektrum sollte resultieren.

Die Absorptionen der Iminogruppen und der Carbonylfunktion sind bei 160.0, 161.7, 165.2 und 169.0 ppm zu finden. Zwei der vier Signale sind im Vergleich zum freien Liganden um 2 bzw. 5 ppm tieffeldverschoben. Es ist anzunehmen, daß es sich um die Signale der koordinierenden (C=N)-Gruppen handelt. Bei diesen beiden Iminogruppen sollte der Einfluß des Palladiumions auf die Elektronendichte am Kohlenstoffatom und damit die chemische Verschiebung am stärksten sein.

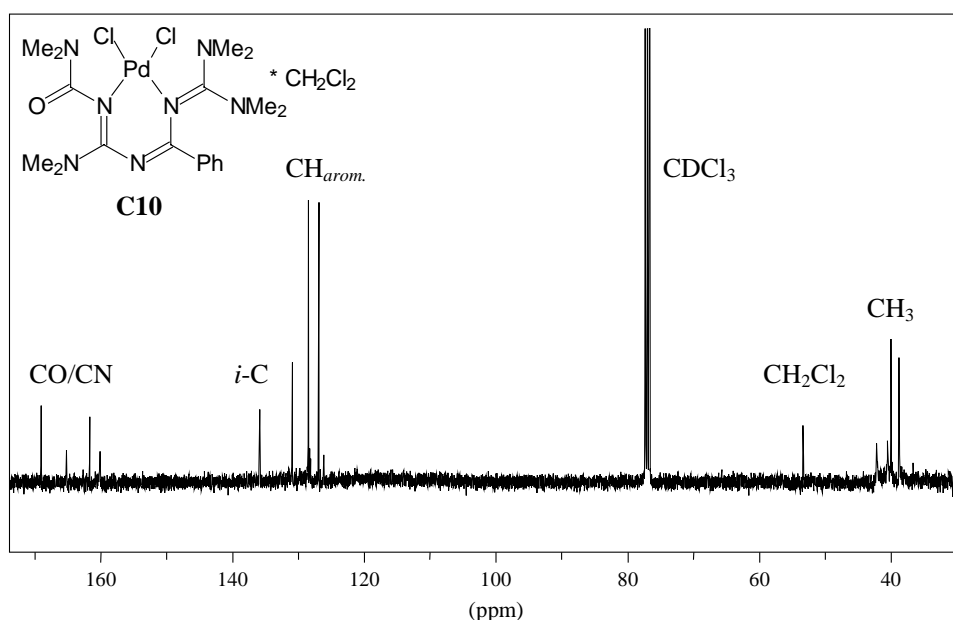


Abbildung 50:  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum von Komplex **C10**

### Massenspektrometrie

Im Elektrospray-Massenspektrum (ESI) von Verbindung **C10** ist bei hohem Masse/Ladungsverhältnis ( $m/z = 560$ ) ein intensitätsstarkes Signal zu finden, das dem Komplex – ohne im Kristall eingelagertes Dichlormethan – mit assoziiertem Natriumion entspricht. Etwas intensitätsschwächer liegt bei  $m/z = 538$  der Molekülpeak der protonierten, lösungsmittelfreien Verbindung vor. Der Basispeak des Massenspektrums bei  $m/z = 501$  ist

nach Isotopenverteilung und Signalintensitäten einem Komplexfragment zuzuordnen, das nach Abspaltung eines Chloridions vorliegt.

### UV/Vis-Spektroskopie

Im sichtbaren Bereich des UV/Vis-Spektrums ist bei 474 nm die Absorption des  $d \rightarrow d$ -Überganges zu messen. Elektromagnetische Strahlung in der Wellenlänge blauen Lichtes wird absorbiert, die sichtbare Komplementärfarbe des Komplexes **C10** ist ein Orangefarbtton.<sup>[58]</sup> Der Absorptionskoeffizient  $\epsilon$  beträgt  $250 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  und ist damit recht klein,  $d \rightarrow d$ -Übergänge sind quantenmechanisch verboten. Deutlich intensitätsstärkere Absorptionen mit Absorptionskoeffizienten von über 7000 sind im Ultraviolettbereich zu finden. Diese Banden bei 335 und 253 nm sind *Charge-Transfer*-Übergängen zuzuordnen.

#### C.2.2.5 2,8,8-Tris(dimethylamino)-4,6-diphenyl-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen-palladium(II)-chlorid (**C11**)

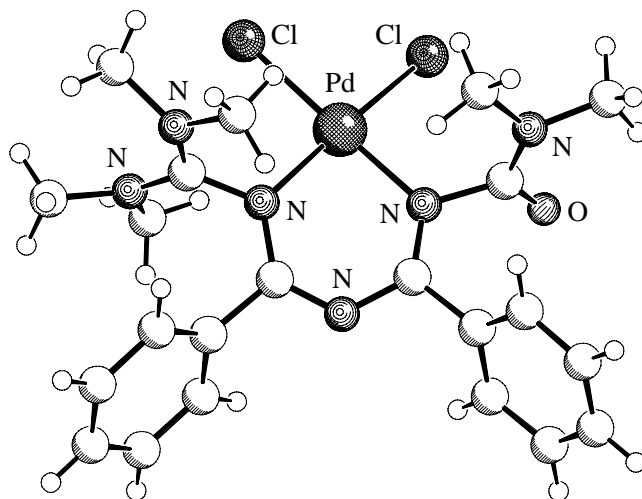
##### C.2.2.5.1 Synthese von Komplex **C11**

Die Komplexverbindung **C11** wird aus 2,8,8-Tris(dimethylamino)-4,6-diphenyl-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen (**20**) und Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid in Dichlormethan synthetisiert. Nach Zugabe von Diethylether zu der Lösung fällt **C11** als feinkristalliner, gelber Feststoff in einer nahezu quantitativen Ausbeute von 95 % aus. Röntgenfähige Einkristalle lassen sich durch Umkristallisation aus Acetonitril erhalten.

##### C.2.2.5.2 Strukturbeschreibung

Der Aufbau des Komplexes 2,8,8-Tris(dimethylamino)-4,6-diphenyl-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen-palladium(II)-chlorid (**C11**) entspricht dem der Komplexe **C10** und **C9** (siehe obige Abschnitte). **C11** ist ein einkerniger 1:1 Komplex mit einer *cis*-Palladiumdichlorid-Einheit und kristallisiert im monoklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung und -verfeinerung ergibt für den Komplex die Raumgruppe  $P2_1$  (Nr. 4), die asymmetrische Einheit enthält ein Molekül. In den abschließenden Verfeinerungszyklen wurden Residualwerte von  $R=0.060$  bzw.  $R_w^2=0.100$  erreicht, der „Goodness of Fit“-Wert betrug 1.000.

In der Elementarzelle von **C11** sind der Ligand **20** und Palladiumdichlorid enthalten, kein Lösungsmittel ist in das Kristallgitter eingelagert. Die Röntgenstruktur von Komplex **C11** wird in Abbildung 51 gezeigt.



**Abbildung 51:** Kristallstruktur von Komplex **C11**

Das Palladium(II)-zentrum ist leicht verzerrt quadratisch-planar durch den Oligonitrilliganden und die zwei Gegenionen koordiniert. Im Liganden koordinieren die Stickstoffatome an Position 3 und 7 der (C=N)-Kette das Metallion, wie bei den anderen Palladiumkomplexen mit langkettigen Oligonitrilen. Ein sechsgliedriger Chelatring in Wannen-Twist-Konformation wird ausgebildet.

Die Längen der Bindungen zum Metallzentrum liegen im üblichen Größenbereich und betragen 2.009(7) und 2.048(6) Å für die Pd-N-Bindungen und 2.294(2) bzw. 2.308(2) Å für die Pd-Cl-Bindungen. Die N-Pd-Cl-Bindungswinkel messen 90.67(19)° und 91.32(18)°, die Winkelsumme der Bindungen zum Palladiumion ist 360.22°. Die weiteren Daten zum Komplex **C11** sind im Anhang aufgeführt.

### C.2.2.5.3 Spektroskopische Eigenschaften von Komplex **C11**

#### IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum von Komplex **C11** entspricht weitgehend dem des freien Liganden **20**. Wie auch bei den anderen Palladium-Oligonitrilkomplexen sind die Absorptionen der an der Komplexbindung beteiligten (C=N)-Gruppen nicht eindeutig zu identifizieren.

#### <sup>1</sup>H NMR-Spektroskopie

Das <sup>1</sup>H NMR-Spektrum von Komplex **C11** ist in Abbildung 52 gezeigt. Für die sechs Dimethylaminogruppen des Liganden sind im Spektrum drei scharfe Signale bei 1.69, 2.70



und 2.90 ppm und eine stark verbreiterte Absorption bei 3.08 ppm zu messen. Die Signale sind im Vergleich zum freien Liganden um 0.2 bis 0.5 ppm leicht hochfeldverschoben. Die aromatischen Protonen sind bei chemischen Verschiebungen von 7.29 bis 7.58 ppm zu finden, was weitgehend den Werten des unkomplexierten Oligonitrils **20** entspricht.

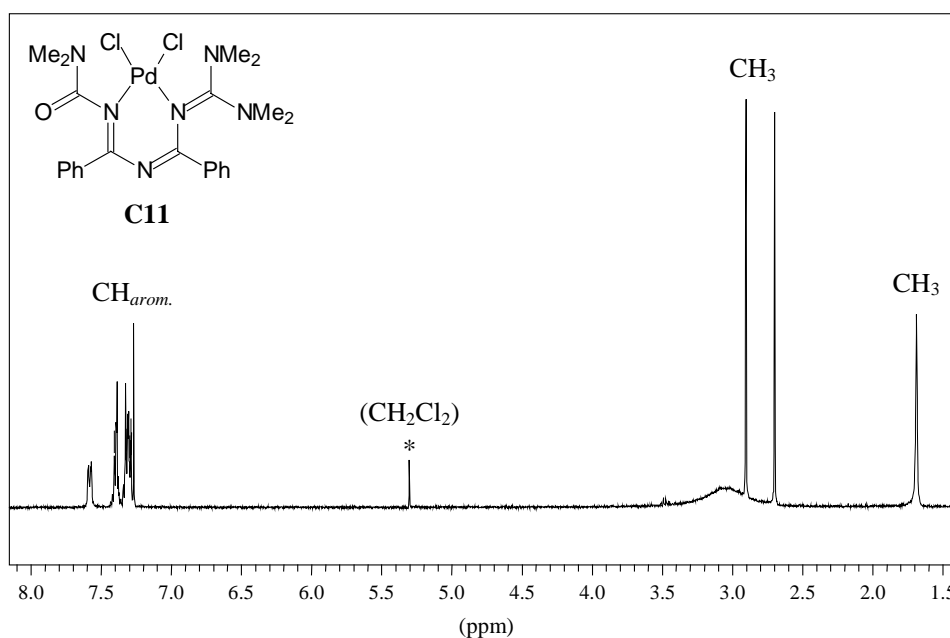


Abbildung 52:  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von Komplex **C11**

### $^{13}\text{C}$ NMR-Spektroskopie

Abbildung 53 zeigt das  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum von **C11**. Die Methylgruppen des Liganden absorbieren bei 35.3, 38.5 und 42.2 ppm, was der gleiche Energiebereich wie beim unkomplexierten Oligonitril ist. Auch für die aromatischen Kohlenstoffatome, die Imino- und die Carbonylfunktion ergeben sich nur kleine Änderungen in der chemischen Verschiebung. Die *ipso*-Kohlenstoffatome sind im Spektrum von **C11** bei 137.5 und 138.4 ppm zu finden, die iminischen Kohlenstoffatome und das Carbonylkohlenstoffatom absorbieren bei chemischen Verschiebungen von 158.5, 160.0, 160.3 und 168.8 ppm.

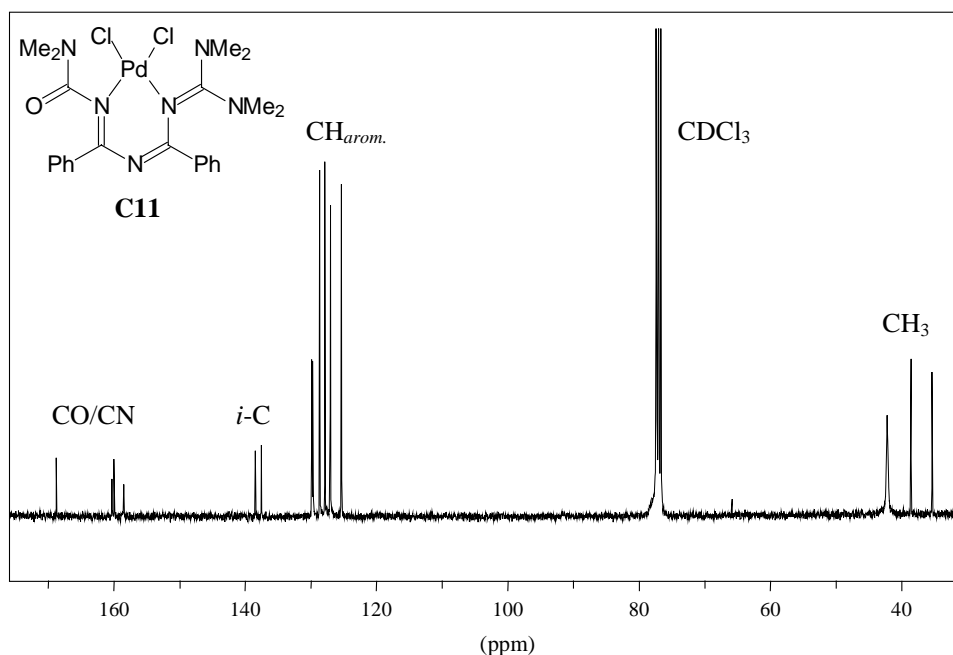


Abbildung 53:  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum von Komplex **C11**

### Massenspektrometrie

Im Elektrospray-Massenspektrum (ESI) von **C11** ist bei  $m/z = 593$  das Signal des unzersetzten Komplexes mit angelagertem Natriumion zu messen. Der Basispeak des Massenspektrums bei  $m/z = 534$  resultiert aus der Abspaltung eines Chloridions aus dem Komplex.

### UV/Vis-Spektroskopie

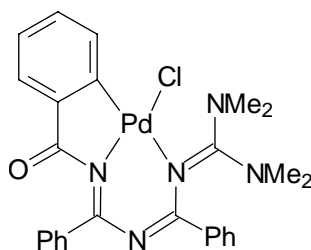
Bei 434 nm ist mit einem Absorptionskoeffizient von  $253 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  die Absorption des  $d \rightarrow d$ -Überganges zu messen. Licht blauer Farbe wird absorbiert, die Lösung des Komplexes **C11** ist gelb gefärbt.<sup>[58]</sup> Intensitätsstarke Absorptionen mit Absorptionskoeffizienten  $\epsilon$  von über 3000 sind im Ultraviolettbereich bei 376, 346 und 253 nm zu finden. Diese Banden lassen sich *Charge-Transfer*-Übergängen zuordnen.

### C.2.2.6 8,8-Bis(dimethylamino)-2,4,6-diphenyl-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen-palladium(II)-chlorid (**C12**)

#### C.2.2.6.1 Literaturüberblick

Komplex **C12** ist ein cyclometallierter Oligonitril-Palladiumkomplex. Das Oligonitril fungiert als tridentater Ligand, der das Metallion über zwei Stickstoffzentren und ein aromatisches

Kohlenstoffatom so koordiniert, daß eine bicyclische Verbindung aufgebaut wird. Der Aufbau von Komplex **C12** ist in Abbildung 54 gezeigt.



**Abbildung 54:** Aufbau von Komplex **C12**

Die ersten cyclometallierten Palladium(II)-komplexe wurden in den sechziger Jahren synthetisiert.<sup>[74]</sup> Für die Synthese der cyclometallierten Verbindungen gibt es mehrere Strategien.<sup>[75]</sup> Bei der direkten Palladierung wird ein Proton des Liganden durch das Palladium(II)-salz verdrängt. Die direkte Palladierung wird oft in Anwesenheit von Hilfsbasen wie Natriumacetat und bei erhöhten Reaktionstemperaturen durchgeführt.<sup>[76]</sup> Ein Ligandenaustausch bietet einen anderen Zugang zu cyclometallierten Verbindungen. Dabei kann beispielsweise eine binukleare, über Halogenidionen verbrückte, cyclometallierte Komplexvorstufe mit dem organischen Liganden umgesetzt werden. Der neu eingeführte Ligand muß ein Stickstoff- oder Phosphor-Donorzentrum besitzen, damit sich ein metallierter Cyclus ausbildet. Liganden mit einem alleinigen Sauerstoff-Donorzentrum sind für diese Synthesestrategie ungeeignet.<sup>[77]</sup> Der dritte generelle Reaktionsweg zu cyclometallierten Verbindungen ist die Synthese über eine Transmetallierung. Der organische Ligand wird dabei zunächst in eine Lithiumverbindung überführt. Anschließend wird die lithiierte Spezies mit dem Palladiumsalz versetzt, um den cyclopalladierten Komplex zu erhalten.

Die Klassifizierung der cyclometallierten Verbindungen erfolgt nach der Art des Metalls, der Donoratome und der Größe des Chelatrings.<sup>[76]</sup> Bei der Mehrzahl der bislang synthetisierten cyclometallierten Komplexe handelt es sich um fünfgliedrige Palladacyclen mit Stickstoff-Donoratomen. Dieser Strukturtyp findet sich auch bei Komplex **C12**. Bei **C12** wird durch den dreizähligen Liganden ein zweiter Chelatring im Komplex ausgebildet. Die Struktur mit tridentatem Liganden und zwei Chelatringen ist für Palladacyclen ungewöhnlich. Bei der großen Mehrzahl der bekannten cyclometallierten Verbindungen ist der organische Ligand ein einfacher Stickstoff- oder Phosphor-Donor, und nach einer Cyclometallierung wird ein einzelner Chelatring ausgebildet.

In neueren Veröffentlichungen werden viele Aspekte von Cyclometallierungsreaktionen erörtert, wie z. B. die Regioselektivität der Metallierung.<sup>[78]</sup> So findet keine Metallierung statt, wenn der Ligand in  $\alpha$ -Stellung zum Metallierungszentrum eine Methoxygruppe trägt. Ein anderer Selektivitätsaspekt ist die Konkurrenzreaktion zwischen Cyclometallierung und Insertionsreaktion in nicht-aktivierte, aliphatische (C-H)-Bindungen.<sup>[79]</sup>

Die cyclometallierten Palladiumkomplexe haben seit ihrer Entdeckung viele Anwendungen gefunden. Sie werden in der organischen Synthese,<sup>[75]</sup> zur Entwicklung neuer metallhaltiger Flüssigkristalle,<sup>[80]</sup> für die Charakterisierung enantiomerenreiner Verbindungen<sup>[81]</sup> oder als Katalysatoren für Kreuzkupplungsreaktionen genutzt.<sup>[82,83]</sup> An eine feste Phase gebundene Imin-Palladacyclen wurden als recyclebare Katalysatoren für die Kupplungsreaktion getestet.<sup>[84]</sup> Die Bandbreite synthetisierter cyclometallierter Verbindungen ist sehr groß. So wurden deprotonierte Phenylhydrazone zu asymmetrischen, binuklearen Palladacyclen umgesetzt.<sup>[85]</sup> Eine kanadische Arbeitsgruppe stellte jüngst cyclometallierte Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexe mit blau lumineszierenden organischen Liganden und möglicher Anwendung in Photochemie und Sensortechnik vor.<sup>[86]</sup> Licht-emittierende Palladacyclen mit Bipyridyl-Liganden werden in einer weiteren Veröffentlichung beschrieben.<sup>[87]</sup> In neueren Publikationen werden neben den photochemischen auch die elektrochemischen Eigenschaften der Verbindungen,<sup>[88]</sup> ihre mögliche cytostatische Aktivität<sup>[89]</sup> und die Anwendung in der asymmetrischen *Michael*-Reaktion diskutiert.<sup>[90]</sup>

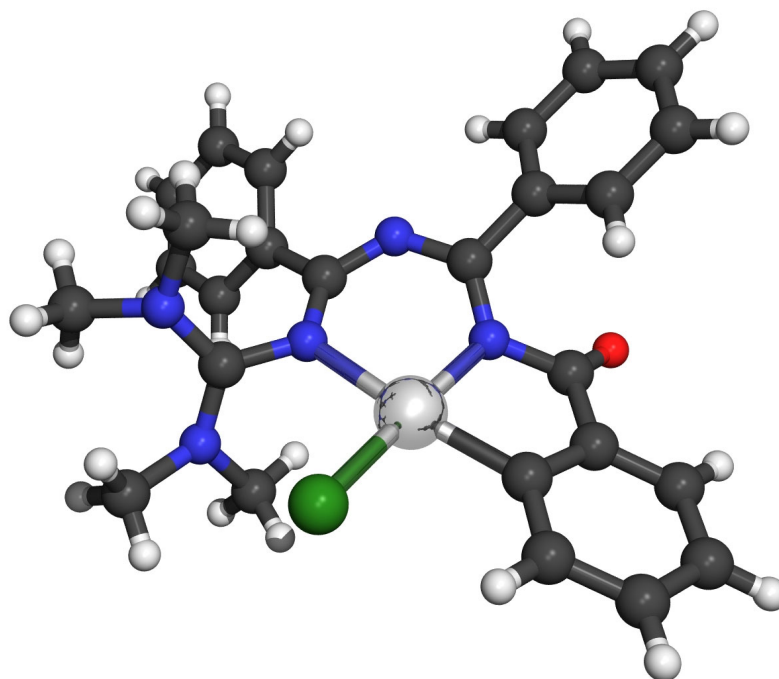
#### C.2.2.6.2 Synthese von Komplex C12

Die Synthese von Komplex **C12** erfolgt über eine direkte Metallierungsreaktion. Die direkte Palladierung wird unter sehr milden Reaktionsbedingungen bei Raumtemperatur und ohne Zugabe einer zusätzlichen Base durchgeführt. Zur Darstellung von **C12** wird ein äquimolares Gemisch aus dem Oligonitril 8,8-Bis(dimethylamino)-2,4,6-triphenyl-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen (**21**) und Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid in Dichlormethan gelöst. Nach einigen Minuten wird Diethylether zur Lösung gegeben. Ein feiner Niederschlag wird abfiltriert und verworfen. Das Filtrat wird dann mit einem Überschuß an Diethylether versetzt. Nach zwei bis drei Wochen beginnen die plättchenförmigen Kristalle von **C12** zu wachsen. Die Kristallisation wird nach vier Wochen abgebrochen, die Ausbeute liegt bei 12 %.

Der Reaktionsmechanismus der Palladierung ist nicht zweifelsfrei geklärt. Anzunehmen ist, daß in einem ersten Reaktionsschritt das Palladiumchlorid vom Oligonitril koordiniert wird. Im zweiten Schritt kann dann die Cyclometallierung stattfinden, aus dem Liganden wird dabei ein aromatisches Proton abgespalten. Die Ausbeute der Reaktion konnte durch Zugabe von Hilfsbasen zur Reaktionslösung nicht erhöht werden.

### C.2.2.6.3 Strukturbeschreibung

**C12** ist ein mononuklearer 1:1 Komplex mit Palladiumchlorid. Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem. Die Strukturlösung und -verfeinerung ergibt die Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14), in der asymmetrischen Einheit ist ein Molekül enthalten. Die abschließende Verfeinerung führte zu Residualwerten von  $R=0.029$  bzw.  $R_w^2=0.079$  und einem „Goodness of Fit“-Wert von 1.137. Komplex **C12** ist eine bicyclische Verbindung mit einem tridentaten Liganden. Bei der Komplexbildung wird aus den Edukten formal ein Äquivalent Chlorwasserstoff abgespalten. Ein aromatisches Kohlenstoffatom und die Stickstoffatome an Position 3 und 7 der Oligonitrilkette koordinieren das Metall so, daß ein fünfgliedriger und ein sechsgliedriger Chelatring gebildet werden. Abbildung 55 zeigt die Kristallstruktur von Komplex **C12**.



**Abbildung 55:** Kristallstruktur von Komplex **C12**

Das zentrale Palladium(II)-ion ist quadratisch-planar vierfach koordiniert. Der fünfgliedrige Chelatring ist annähernd planar, wohingegen der sechsgliedrige Chelatring in einer Wannentwist-Konformation vorliegt. Die Länge der Kohlenstoff-Palladiumbindung beträgt 1.992(2) Å, was den Literaturwerten bei cyclopalladierten Verbindungen entspricht.<sup>[79,85,90]</sup> Für die Längen der koordinativen Bindungen zum Palladium(II)-ion ergeben sich deutlich verschiedene Werte. Die Pd-N-Bindung zu dem an beiden Chelatringen beteiligten Stickstoffatom in Position 3 der Oligonitrilkette ist mit 2.004(2) Å kürzer als die Bindung zum zweiten Stickstoffatom, die 2.143(2) Å beträgt. Die Chlorid-Metallbindung besitzt mit 2.322(6) Å eine normale Länge. Der C-Pd-Cl-Bindungswinkel beträgt 93.84(7)°, der N-Pd-C-Winkel 82.08(9)°, und der N-Pd-N-Winkel mißt 88.66(7)°. Die Winkelsumme der Bindungen zum Palladium beträgt 360.41°. Weitere Daten, Bindungslängen und -winkel sind im Anhang zu finden.

#### C.2.2.6.4 Spektroskopische Eigenschaften von Komplex C12

##### IR-Spektroskopie

Die Absorptionsbanden im IR-Spektrum von Komplex **C12** entsprechend weitgehend denen, die beim freien Liganden **21** zu messen sind. Die Banden der an der Komplexbildung beteiligten Iminogruppen sind neben der Carbonylabsorption nicht eindeutig zu identifizieren. Eine spezielle Absorptionsbande der Kohlenstoff-Palladiumbindung, die im Fingerprint-Bereich des Spektrums auftreten sollte, ist nicht eindeutig zuzuordnen, auch in der Mehrzahl der Veröffentlichungen zu cyclopalladierten Verbindungen wird über diese IR-Bande keine Aussage getroffen.

##### <sup>1</sup>H NMR-Spektroskopie

Im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum von **C12** sind die Protonensignale der Dimethylaminogruppen und der Phenylreste des Liganden zu erkennen. Beim freien Liganden **21** wird für die zwei Dimethylaminogruppen nur ein einziges scharfes Signal bei 2.56 ppm gemessen, die Aminogruppen sind frei drehbar und chemisch sowie magnetisch äquivalent. Durch die Komplexbildung wird die magnetische Äquivalenz aufgehoben. Zwei der vier Methylgruppen sind in größerer räumlicher Nähe zum Chloridion angeordnet. Bei Raumtemperatur sind nun drei verbreiterte Signale bei 2.82, 3.05 und 3.26 ppm für die Methylgruppen zu messen.

Im Tieffeldbereich des Spektrums sind die Absorptionen von vierzehn aromatischen Protonen zu finden, ein aromatisches Proton ist bei der Cyclopalladierung abgespalten worden.

### <sup>13</sup>C NMR-Spektroskopie

Abbildung 56 zeigt das <sup>13</sup>C NMR-Spektrum von Komplex **C12**. Im Hochfeldbereich des Spektrums werden bei 41.2 und 42.5 ppm die Signale der Dimethylaminogruppen gemessen, im Unterschied zum freien Liganden **21**, bei dem alle Methylgruppen bei nur einer Frequenz absorbieren.

Die Absorptionen der aromatischen Kohlenstoffatome beim freien und komplexierten Liganden entsprechen sich nach Anzahl und chemischer Verschiebung. Die einzige Ausnahme bildet das wichtige Signal des *ipso*-Kohlenstoffatoms, das an das Palladiumion gebunden ist. Dieses Signal ist bei einer chemischen Verschiebung von 149.3 ppm zu messen. In der Literatur werden für die Kohlenstoffabsorption der C-Pd-Gruppe sehr unterschiedliche Angaben gemacht. Die chemischen Verschiebungen liegen zwischen 140 und 170 ppm, wobei für die meisten Verbindungen Verschiebungen um 160 ppm zu messen sind.<sup>[78,90]</sup>

Bei den Absorptionen der Iminogruppen ist festzustellen, daß zwei Signale bei 168.2 und 169.0 ppm im Vergleich zum freien Liganden um 6 ppm tieffeldverschoben sind. Diese Signale lassen sich den koordinierenden (C=N)-Gruppen zuordnen. Die Komplexierung des Palladiumions verringert die Elektronendichte auch an den iminischen Kohlenstoffatomen, eine Entschirmung resultiert. Das Signal der dritten Iminogruppe bei 163.7 ppm und das der Carbonylfunktion bei 182.3 ppm sind hingegen ungefähr bei gleichen chemischen Verschiebungen wie beim freien Oligonitril **21** zu finden.

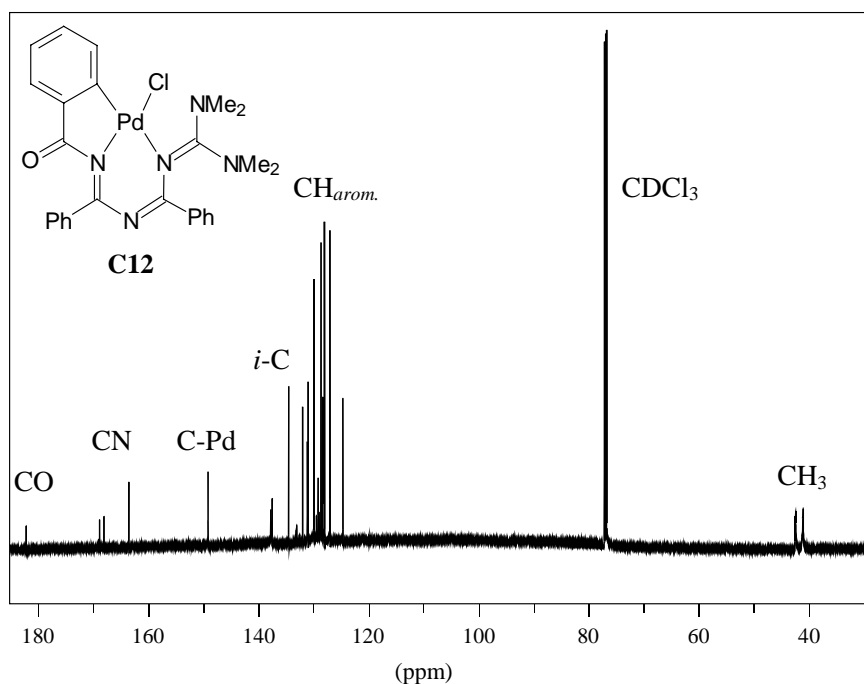


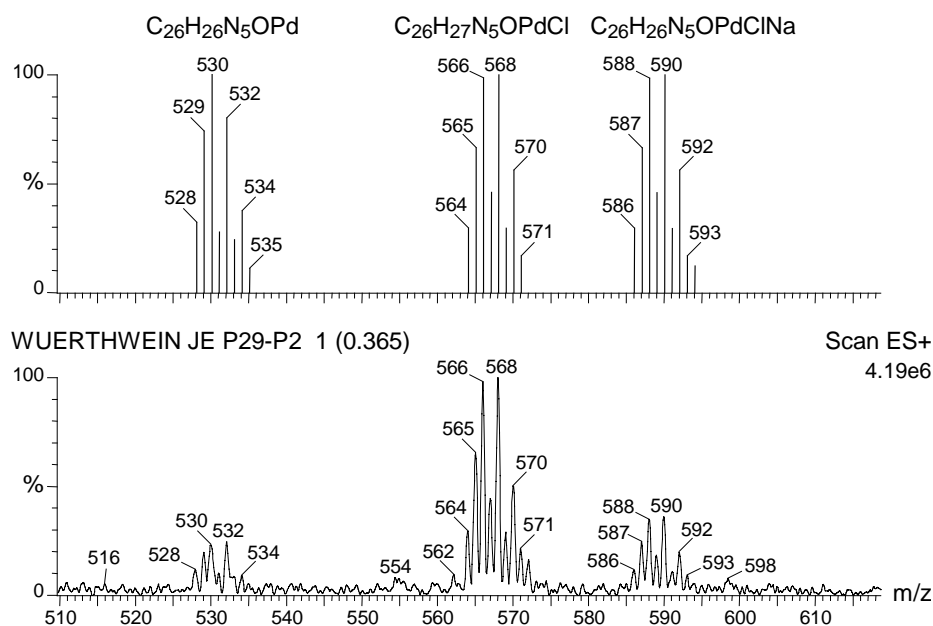
Abbildung 56:  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektrum von Komplex **C12**

### Massenspektrometrie

Das Elektrospray-Massenspektrum (ESI) von Komplex **C12** ist in Abbildung 57 gezeigt. Drei charakteristische Signale sind zu erkennen. Bei  $m/z = 589$  ist nach Isotopenverteilung und Signalintensität das Signal des Komplexes mit angelagertem Natriumion zu messen. Der Molekülpeak der protonierten Verbindung bei  $m/z = 567$  ist der Basispeak des Spektrums. Ein intensitätsschwaches Signal bei  $m/z = 531$  läßt sich dem Kation zuordnen, das sich aus **C12** durch Abstraktion eines Chloridions bildet.

Insgesamt zeigt sich, daß die Verbindung **C12** in Lösung fast ausschließlich unzersetzt vorliegt. Von cyclopalladierten Verbindungen ist bekannt, daß sie durchweg sehr stabil und auch unempfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit sind.<sup>[75]</sup>

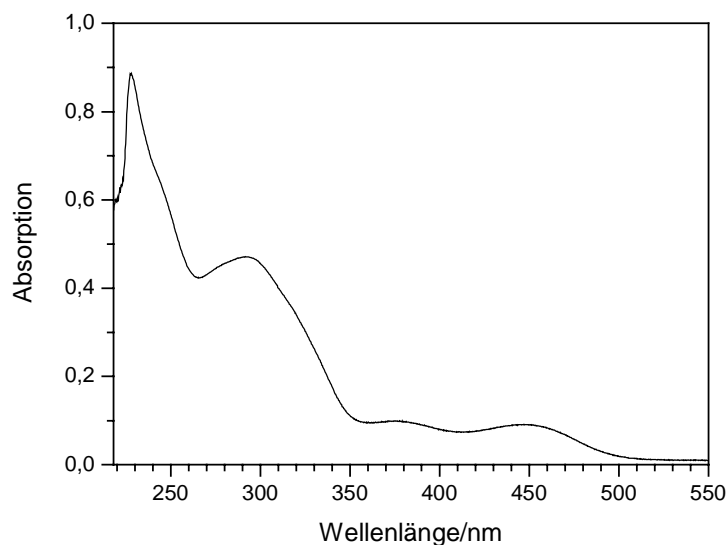




**Abbildung 57:** ESI-Massenspektrum von Komplex **C12** (unten) und Isotopenaufspaltung berechneter Komplexfragmente (oben)

### UV/Vis-Spektroskopie

Das UV/Vis-Spektrum von **C12** ist in Abbildung 58 gezeigt. Die Absorptionsbande des  $d \rightarrow d$ -Überganges im sichtbaren Bereich des Elektronenspektrums ist bei einer Wellenlänge von 447 nm zu messen. Diese Bande besitzt einen relativ großen Absorptionskoeffizienten  $\epsilon$  von  $4600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Violette Licht aus dem Spektrum des sichtbaren Lichts wird absorbiert, die wahrgenommene Komplementärfarbe des gelösten Komplexes ist ein tiefer gelber Farbton. Im nahen Ultraviolettbereich ist eine Absorption vergleichbarer Intensität bei 376 nm zu messen. Die sehr intensitätsstarken Absorptionen der *Charge-Transfer*- und Inner-Ligand-Banden sind bei 292 und 228 nm zu messen. Die Absorptionskoeffizienten sind mit über  $25000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  sehr groß, die Übergänge sind quantenmechanisch erlaubt.

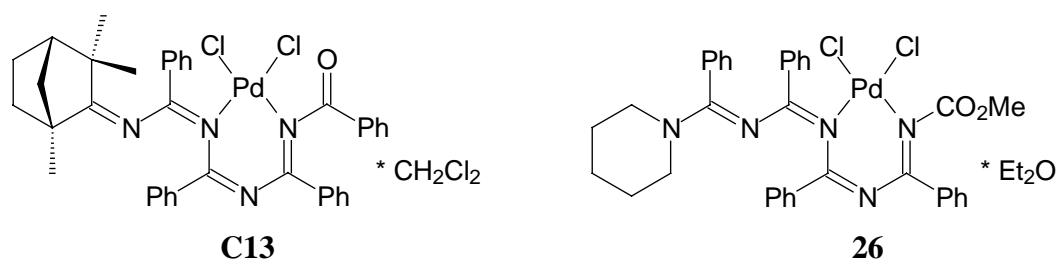


**Abbildung 58:** UV/Vis-Spektrum von **C12** ( $c = 1,8 \cdot 10^{-5}$  mol/L in Dichlormethan, Schichtdicke = 1 cm)

### C.2.2.7 10-(1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yliden)-1-oxa-2,4,6,8-tetraphenyl-3,5,7,9-tetraaza-1,3,5,7,9-decapentaen-palladium(II)-chlorid (**C13**)

#### C.2.2.7.1 Einführung

Die Verbindung **C13** ist ein Palladiumdichlorid-Komplex mit dem langkettigen Oligonitril 10-(1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yliden)-1-oxa-2,4,6,8-tetraphenyl-3,5,7,9-tetraaza-1,3,5,7,9-decapentaen (**11**). Das Palladium(II)-ion wird über zwei iminische Stickstoffzentren bidentat koordiniert. Der Aufbau von **C13** ähnelt einem in der Literatur beschriebenen Oligonitrilkomplex.<sup>[8]</sup> Bei der bekannten Verbindung **26** handelt es sich um einen Palladiumkomplex mit einem *N*-Methoxycarbonyl-1,3,5,7-tetraazaocatetraen (**27**) als Liganden. Die Darstellung von **26** erfolgt aus dem Liganden **27** und Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid in Acetonitril, Diethylether und Pentan, die Ausbeute beträgt dabei 21 %. Die Liganden **11** und **27** unterscheiden sich nur in den beiden Endgruppen der Nitrilkette, alle an der Metallkoordinierung beteiligten funktionellen Gruppen entsprechen sich. Der Aufbau der Komplexverbindungen **C13** und **26** ist in Abbildung 59 gezeigt.



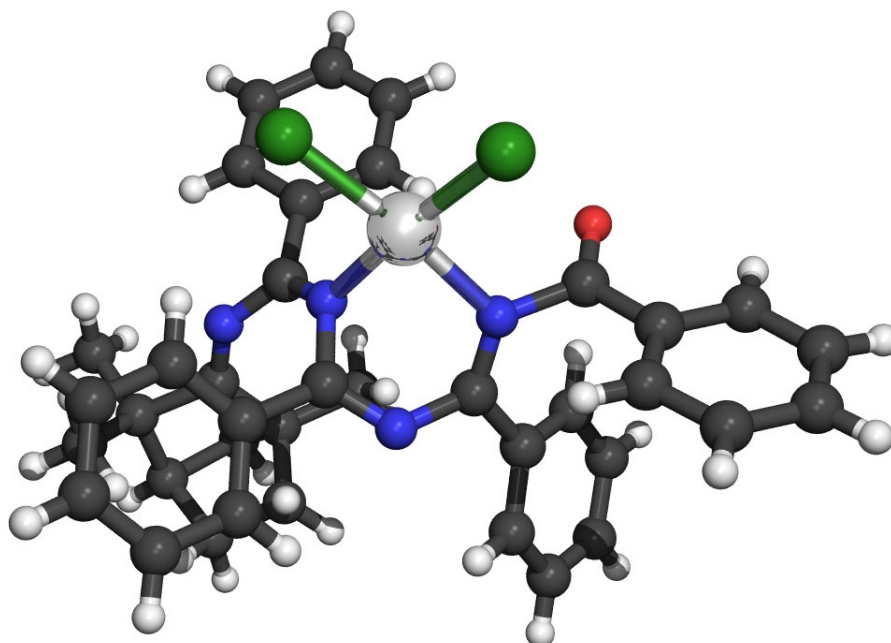
**Abbildung 59:** Aufbau der Komplexverbindungen **C13** und **26**

### C.2.2.7.2 Synthese von Komplex **C13**

Zur Synthese von Komplex **C13** wird ein äquimolares Gemisch aus 10-(1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yliden)-1-oxa-2,4,6,8-tetraphenyl-3,5,7,9-tetraaza-1,3,5,7,9-decapentaen (**11**) und Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid in Dichlormethan gelöst. Eine kleine Menge Diethylether wird nach einigen Minuten zu der orangen Lösung gegeben. Die Reaktionsmischung wird danach vorsichtig mit Diethylether überschichtet, um den Komplex auszukristallisieren. Innerhalb von ein bis zwei Tagen bilden sich orangegelbe, nadelförmige Kristalle. Die Kristallisation ist nach einer Woche abgeschlossen, die Ausbeute an **C13** liegt bei 90 %.

### C.2.2.7.3 Strukturbeschreibung

Die Verbindung **C13** ist ein mononuklearer 1:1 Komplex mit einer *cis*-Palladiumdichlorid-Einheit. In der Strukturlösung und -verfeinerung ergeben sich mit der Annahme, daß **C13** in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14) kristallisiert, recht gute Residualwerte. Genaugenommen kristallisiert **C13** in einer chiralen Raumgruppe, da der Ligand **11** aufgrund der (*R*)-Fenchyl-Endgruppe enantiomerenrein ist. Eine Strukturverfeinerung in der chiralen Raumgruppe  $P2_1$  führte aufgrund von Korrelationseffekten zu weniger guten „Goodness of Fit“-Werten, in der Struktur befinden sich 98 % der Atome auf zentrosymmetrischen Positionen. Röntgenographisch ist der Unterschied zwischen der Fenchylgruppe und einem achiralen, sphärischen Körper nur gering. Die abschließende Verfeinerung in der Raumgruppe  $P2_1/c$  ergab Residualwerte von  $R=0.070$  bzw.  $R_w^2=0.170$ , der „Goodness of Fit“-Wert betrug 1.086. In der asymmetrischen Einheit von **C13** ist ein Molekül enthalten. Ein Äquivalent Dichlormethan ist in die Elementarzelle eingelagert. Die Struktur von Komplex **C13** ist in Abbildung 60 gezeigt, wobei das Lösungsmittel nicht abgebildet wird.



**Abbildung 60:** Kristallstruktur von Komplex **C13**

Das Palladium-Zentralion weist eine leicht verzerrte quadratisch-planare Koordinationsgeometrie auf. Zwei Stickstoffatome des Oligonitrils **11** koordinieren über die freien Elektronenpaare das Metallion. Ein sechsgliedriger Chelatring in einer Wannen-Twist-Konformation resultiert. Im Chelatring werden alternierende (C-N)-Einfach- und (C=N)-Doppelbindungen mit Längen von 1.383(7) und 1.410(7) Å bzw. 1.291(7) und 1.286(7) Å gefunden.

Neben den Stickstoffatomen an Position 3 und 7 der (C=N)-Kette sind keine weiteren Zentren an der Metallkomplexierung beteiligt. Bei der Komplexbildung tritt – im Unterschied zur Verbindung **C12** (C.2.2.6) – keine Cyclopalladierung auf.

Die Längen der Bindung zum Palladiumion betragen 2.022(4) und 2.045(5) Å für die Pd-N-Bindungen und 2.278(2) bzw. 2.281(2) Å für die Pd-Cl-Bindungen. Diese Bindungslängen entsprechen denen beim vergleichbaren Oligonitril-Palladiumdichlorid-Komplex **26**.<sup>[8]</sup> Die Winkelsumme der Bindungen zum Palladium beträgt 359.90° mit annähernd rechtwinkligen N-Pd-Cl-Bindungswinkeln von 90.11(13)° und 92.47(14)°.

Die weiteren Daten wie Meßparameter und Gitterkonstanten zum Komplex **C13** sind im Anhang aufgeführt.

#### C.2.2.7.4 Spektroskopische Eigenschaften von Komplex C13

##### IR-Spektroskopie

Die IR-Absorptionen des freien Liganden **11** und des Komplexes **C13** unterscheiden sich nur geringfügig. Die meisten Bindungen im Oligonitril werden durch die Komplexierung des Palladiumdichlorids nicht beeinflusst. Einzig die Banden der (C=N)-Gruppen unterscheiden sich bei freiem und komplexiertem Liganden deutlich. Beim Komplex sind zwei intensitätsstarke IR-Absorptionen um  $1720\text{ cm}^{-1}$  zu messen, während im IR-Spektrum des Oligonitrils vergleichbare Banden bei kleineren Wellenzahlen auftreten. Unklar ist hingegen, welchen Iminogruppen die jeweiligen Banden zuzurechnen sind und welche Absorption von der Carbonylgruppe herrührt. Die Verschiebung der Absorptionsbanden zu größeren Wellenzahlen bedeutet eine Erhöhung der Bindungsstärke der betreffenden Kohlenstoff-Heteroatombindung. Durch die Komplexierung des Metallkations sollte allerdings ein gegenteiliger Effekt zu messen sein, die Elektronendichte in der koordinierenden Iminogruppe wird verringert, wodurch auch die (C=N)-Bindung geschwächt wird.

##### $^1\text{H}$ NMR-Spektroskopie

Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von Komplex **C13** zeigt die Protonensignale des Oligonitrils **11**. Im Hochfeldbereich des Spektrums ist das komplexe Signalmuster der (*R*)-Fenchyl-Endgruppe zu messen. Im Vergleich zum unkomplexierten Liganden ergeben sich nur geringe Unterschiede in den chemischen Verschiebungen. Ein scharfes Singulett im Spektrum von **C13** bei  $\delta = 5.31\text{ ppm}$  wird vom in das Kristallgitter eingelagerten Lösungsmittel Dichlormethan hervorgerufen. Im Tieffeldbereich des Spektrums sind die Signale der Phenylreste des Oligonitrils zu finden. Für sechs der insgesamt acht *ortho*-ständigen aromatischen Protonen ist im Vergleich zu **11** eine Tieffeldverschiebung von 0.4 bis 0.8 ppm zu messen. Offensichtlich wird die elektronische Struktur der Oligonitrilkette durch die Metallkomplexierung verändert. Die der (C=N)-Kette am nächsten liegenden Protonen werden stärker entschirmt.

##### $^{13}\text{C}$ NMR-Spektroskopie

Die  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren von **C13** und freiem Oligonitril entsprechen sich weitgehend. Die Signale der aliphatischen Kohlenstoffatome sind bei ungefähr gleichen chemischen Verschiebungen wie beim freien Oligonitril zu messen. Allerdings unterscheiden sich die

Absorptionen der Iminogruppen und der Carbonylfunktion im Komplex und freien Liganden. Diese Signale sind beim Komplex um 4 bis 7 ppm tieffeldverschoben, was wiederum durch den Elektronenzug des Palladiumions bedingt wird.

### Massenspektrometrie

Im Elektrospray-Massenspektrum (ESI) von Komplex **C13** sind viele Aggregate hoher Masse zu finden. In der methanolischen Chloroformlösung von **C13** treten beispielsweise bei  $m/z = 1344$  und  $1206$  Signale mit einem komplexen Isotopenmuster auf. Bei  $m/z = 765$  ist der Molekülpeak des Komplexes mit angelagertem Natriumkation zu messen, wiederum ohne das im Feststoff eingelagerte Dichlormethan. Bei  $m/z = 743$  ist das Signal des protonierten, lösungsmittelfreien Komplexes zu finden. Der Basispeak des Massenspektrums bei  $m/z = 671$  läßt sich einem Kation zuordnen, das aus **C13** nach Abspaltung beider Chloridionen und eines Protons gebildet wird. Ein intensitätsstarkes Signal bei  $m/z = 593$  stammt vom selben Kation nach Abspaltung einer Phenylgruppe. Bei  $m/z = 565$  wird schließlich der protonierte freie Ligand **11** gemessen, was sich daran erkennen läßt, daß bei dem Signal die komplexe Isotopenverteilung des Palladiumatoms fehlt.

### UV/Vis-Spektroskopie

Die Absorptionsbande des  $d \rightarrow d$ -Überganges im sichtbaren Bereich des Elektronenspektrums von **C13** ist bei 446 nm zu finden. Der gelöste Komplex besitzt ein gelbe Farbe, violettes Licht aus dem Spektrum des sichtbaren Lichts wird von **C13** absorbiert.<sup>[58]</sup> Der Absorptionskoeffizient  $\epsilon$  beträgt  $591 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  und ist damit recht klein,  $d \rightarrow d$ -Übergänge sind quantenmechanisch verboten. Im Ultraviolettbereich sind intensitätsstarke Absorptionen bei 370, 312, 291 und 262 nm zu messen. Diese Banden haben große Intensitäten ( $\epsilon$  bis zu  $40000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) und gehören zu den *Charge-Transfer*-Übergängen.

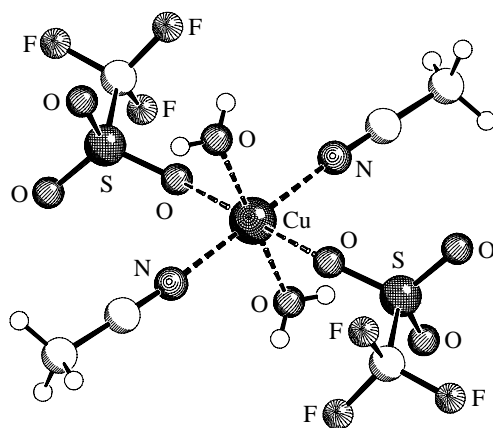
#### C.2.2.8 Weitere Komplexsynthesen und Zwischenfazit

Alle im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Oligonitrile und *N*-Acylamide (**1**) wurden mit einer Vielzahl von Metallsalzen umgesetzt. In Einzelversuchen wurden die Komplexsynthesen unter Variation von Edukten und Reaktionsbedingungen durchgeführt. Es galt, die Fällungsbedingungen zu optimieren, und die Metallsalze und Liganden sowie Polarität und Konzentration der verwendeten Lösungsmittel so zu wählen, daß sich stabile Komplexe

bilden können. Die Einflußmöglichkeiten auf eine Komplexfällung sind vielfältig, und der Einfluß vieler verschiedener Reaktionsparameter ist nur schwer vorhersagbar. Die meisten Versuchsansätze wurden mehrmals mit veränderten Eduktverhältnissen und geänderten Konzentrationsverhältnissen an polarem und unpolarem Lösungsmittel durchgeführt, bis ein erfolgreiches Resultat erreicht werden konnte. Palladium-, Kupfer- und Nickelsalze haben sich als die am besten geeigneten Metallsalze bewährt. Für die Bildung weiterer Komplexe wurden als Metallzentren u. a. folgenden Ionen eingesetzt: Ag(I), Co(II), Co(III), Cu(I), Eu(III), Fe(III), Gd(III), La(III), Mn(II), Nd(III), Pt(II), Sm(III), Sn(IV), Zn(II), Zr(IV). Die Ergebnisse dieser Umsetzungen waren uneinheitlich, es konnten keine definierten Komplexverbindungen erhalten werden.

Verschiedene Probleme können bei der Komplexsynthese mit Oligonitrilen auftreten. Ein Hauptproblem ist oft die schlechte Löslichkeit des Oligonitrilliganden in polaren Lösungsmitteln wie Alkoholen. Die mit großen, unpolaren Resten substituierten Oligonitrile sind in chlorierten Lösungsmitteln wie Dichlormethan gut löslich, in diesen Lösungsmitteln sind wiederum viele übliche Metallsalze praktisch unlöslich. Erst wenn der Ligand und das Salz zumindest partiell gelöst sind, kann eine Komplexbildungsreaktion ablaufen. Aber auch wenn Ligand und Metallsalz in Lösung vorliegen, können sich Schwierigkeiten ergeben. Wenn in relativ unpolaren Lösungsmitteln gut lösliche, komplexe Metallsalze wie Bis(benzonitril)platin(II)-chlorid oder Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-hexafluorophosphat umgesetzt werden, müssen für eine erfolgreiche Komplexbildung mit dem Oligonitril erst die Liganden des Eduktsalzes verdrängt werden. Auch dürfen sich nicht ausschließlich Moleküle des Lösungsmittels an das Metallzentrum anlagern. Das Oligonitril muß somit ein stärkerer Ligand als z. B. Benzonitril oder das im Überschuß vorhandene Lösungsmittel sein. Diese Verdrängung konkurrierender Liganden konnte mit den Oligonitrilen nicht immer erreicht werden. So führten mehrere Umsetzungen mit Bis(benzonitril)platin(II)-chlorid zur Reisolierung des *cis*-Platin-Salzes.

Die Reaktion eines *all*-Stickstoff-Hexatriens<sup>[91]</sup> mit Kupfer(II)-trifluormethansulfonat in Acetonitril und Ether ergab hellblaue Einkristalle, die röntgenographisch vermessen werden konnten. Das Resultat ist das (erstmalig synthetisierte) Metallsalz Bis(acetonitril)kupfer(II)-triflat-dihydrat (Abbildung 61). Das Lösungsmittel Acetonitril und Spuren von Wasser aus dem Diethylether führen zur Bildung des neuartigen, komplexen Kupfersalzes. Im Vergleich zum Lösungsmittel ist das *all-N*-Oligonitril der schwächer gebundener Komplexligand.



**Abbildung 61:** Röntgenstruktur von Bis(acetonitril)kupfer(II)-triflat-dihydrat

Im Unterschied dazu verläuft die Umsetzung eines 1,3,5-Triazapentadiens mit freier Aminofunktion unter den gleichen Reaktionsbedingungen erfolgreich. Die Reaktion des Triazapentadiens mit Kupfer(II)-triflat führt unmittelbar zur Bildung des stabilen Komplexes **C14**. Dieser erste röntgenographisch charakterisierte Triazapentadien-Metallkomplex ist eine Verbindung aus zwei Äquivalenten Ligand und einem Kupfer(II)-zentrum. Die Struktur ist vergleichbar mit den Kupfertriflat-Komplexen primärer *N*-Acylamide (**3**).<sup>[21]</sup> Im Triazapentadien tritt bei der Komplexbildung – analog zu den *N*-Acylamidin-Metallkomplexen – eine Wasserstoffwanderung auf, und ein sechsgliedriger Chelatring wird ausgebildet (vergleiche Anhang, G.19). Die Beschreibung von Struktur und Eigenschaften des Triazapentadien-Komplexes **C14** wird Teil einer weiteren Dissertation sein.<sup>[92]</sup>

Aus dem Vergleich der Komplexbildungsreaktionen der kurzkettigen Liganden mit Kupfersalzen lassen sich verschiedene Rückschlüsse ziehen. So scheint das Vorhandensein von mobilen NH-Protonen ein Vorteil bei der Komplexbildung zu sein. Mit dem Triazapentadien und primären oder sekundären *N*-Acylamiden lassen sich stabile Kupferkomplexe synthetisieren. Das Hexatrien ohne NH-Proton oder auch die tertiären *N*-Acylamide sind für die Komplexbildung weniger gut geeignet.<sup>[21]</sup>

Die Substituenten der Oligonitrile sind auch aus elektronischer Sicht bedeutsam. Bei der Komplexbildung mit längerkettigen Oligonitrilen wie den 1-Oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraenen zeigt sich, daß die Nitrilkette mit Donorgruppen substituiert sein sollte, um eine Metallkoordination zu ermöglichen. Der Vergleich der Reaktionen phenylsubstituierter Octatetraene (**9**) mit denen der Dimethylamino-substituierten Oligocyanamide macht dieses deutlich. Bei ansonsten unveränderten Reaktionsbedingungen bildeten sich stabile



Palladiumkomplexe nur mit den Liganden, die mit wenigstens zwei Dimethylaminogruppen substituiert waren. Die Reaktion der phenylsubstituierten Octatetraene (**9**) mit verschiedenen Metallsalzen ergab keine stabilen Komplexverbindungen. Bei den Reaktionen mit diesem Ligandentyp wurden lediglich undefinierte Produktgemische und fein- oder polykristalline Niederschläge erhalten.

Andere Herausforderungen stellen die prinzipiellen physikalisch-chemischen Eigenschaften der Oligonitrile. Die Basizität der Oligonitrile konnte mit Wasserspuren im Lösungsmittel zu Hydroxidfällungen der Metallsalze führen – was z. B. die Umsetzung der Lanthanoid-Salze erschwerte. Lewis-saure Metallsalze können eine Zersetzung der Liganden katalysieren, was die Synthese des Oxadiaziniumsalzes **C7** beweist (Abschnitt C.2.2.2).

Insgesamt zeigt sich, daß die Oligonitrile als Liganden für Komplexbildungsreaktionen gut geeignet sind, die Metallsalze und Reaktionsbedingungen aber sehr sorgfältig gewählt werden müssen, um erfolgreiche Umsetzungen zu erhalten. Auch entscheiden geringfügige Variationen im Substitutionsmuster der Oligonitrile darüber, ob die Elektronendichte und Donorstärke sowie Stabilität des Liganden eine Komplexbildung ermöglichen. Zweifelsohne werden zukünftige Forschungen weitere interessante Komplexverbindungen mit Oligonitrilen als mehrzählige Stickstoffdonorliganden ergeben.

## D Katalyse

### D.1 Einführung

Ein Ziel dieser Arbeit ist, Anwendungsmöglichkeiten für die erstmals hergestellten Komplexverbindungen zu ermitteln. Eine herausragende Eigenschaft von Komplexverbindungen ist ihre potentielle katalytische Aktivität. Viele Metallkomplexe können als Katalysatoren in unterschiedlichen Reaktionen verwendet werden. Insgesamt neun Verbindungen mit Palladium(II)-ionen als Zentralteilchen wurden im Rahmen dieser Arbeit dargestellt. Von Palladiumverbindungen ist bekannt, daß sie Reaktionen wie Polymerisationen, Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplungsreaktionen und Aminierungen katalysieren können. Eine besondere Bedeutung in der organischen Synthese besitzt die Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen. Ein besonderes Augenmerk wird auf die katalytischen Eigenschaften der neuen Palladiumkomplexe in der Ethen-Polymerisation (Abschnitt D.3), in der *Heck*-Reaktion (D.4.1) und der *Suzuki*-Kupplung (D.4.2) gelegt.

Kupferkomplexe können als Katalysatoren in Oxidationsreaktionen verwendet werden. Im folgenden Abschnitt wird auf die Verwendung der Kupferkomplexe **C5** und **C6** in der Oxidationskatalyse eingegangen.

### D.2 Catechol-Oxidationsreaktionen

#### D.2.1 Vorbemerkung

Die Oxidation von *o*-Diphenolen durch Luftsauerstoff kann von Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Komplexen katalysiert werden, als Oxidationsprodukte bilden sich *o*-Chinone. Das Vorbild in der Natur für diese Reaktion ist die Catecholoxidase, ein Metalloprotein.<sup>[93,94]</sup> Die Catecholoxidase oxidiert eine große Bandbreite von *o*-Diphenolen wie beispielsweise Brenzcatechin oder Kaffeesäure (3,4-Dihydroxymzimtsäure) zu *o*-Chinonen. In einer nichtenzymatischen Folgereaktion können die reaktiven Chinone zu polyphenolischen Melaninen polymerisieren. Diese Polymere verursachen die typischen Bräunungsreaktionen, wie sie bei alternden Früchten beobachtet werden können.<sup>[95]</sup>

Die Katalyse der Catecholoxidation wurde mit den neu synthetisierten Kupferkomplexen **C5** und **C6** untersucht. Im folgenden wird ein Überblick über Forschungen zur Catecholoxidationsreaktionen gegeben. Die Strategien der Natur für die Oxidation von Catecholen werden erläutert und Forschungsergebnisse zu Kupfer-Modellkomplexen werden beschrieben.

### D.2.2 Kupfer in biologischen Systemen

Seit 1925 ist bekannt, daß Kupfer ein biologisch essentielles Metall ist.<sup>[96]</sup> Die biologische Bedeutung des Spurenelements Kupfer wurde erstmals zu Beginn der siebziger Jahre des letzten Jahrhunderts erkannt. Kupfer ist nach Eisen und Zink das dritthäufigste Übergangsmetall in den meisten Organismen.

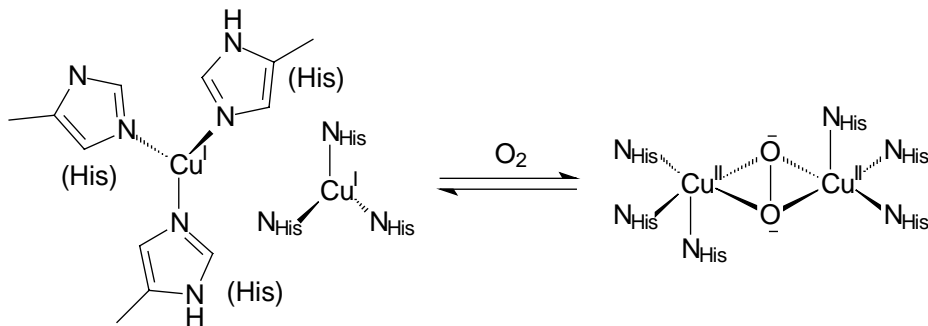
Das Element Kupfer wird in verschiedenen Proteinen gefunden.<sup>[97]</sup> Diese Kupferproteine werden nach ihren spektroskopischen Eigenschaften in die Gruppen der Typ 1-, Typ 2- und Typ 3-Kupferproteine eingeteilt.<sup>[98]</sup> Eine weitere Gruppe stellen die nichtklassischen Kupferproteine dar.<sup>[99]</sup>

Typ 1-Kupferproteine werden wegen ihrer intensiven Blaufärbung „blaue Kupferzentren“ genannt. Die Farbe wird durch eine starke Absorption bei etwa 600 nm mit Absorptionskoeffizienten  $\epsilon > 3000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  verursacht. Der Aufbau der Typ 1-Kupferproteine konnte 1978 durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse des Enzyms Plastocyanin aus Pappelplättern geklärt werden.<sup>[100]</sup> Das aktive Zentrum ist ein verzerrt tetraedrisch koordiniertes Kupfer(II)-ion. In der Koordinationssphäre befinden sich ein Methionin- und zwei Histidinreste. Weiterhin wird von einem Cysteinrest eine nahezu kovalente Kupfer-Schwefel-Bindung ausgebildet. Die Funktion der Typ 1-Kupferproteine in biologischen Systemen besteht hauptsächlich in einem reversiblen Elektronentransfer, das Kupfer wechselt dabei zwischen den Oxidationsstufen I und II.<sup>[101]</sup>

Typ 2-Kupferproteine enthalten ebenfalls nur ein Kupfer(II)-ion, das keine Wechselwirkungen mit anderen Metallzentren eingeht. Im Unterschied zu den Typ 1-Proteinen entsprechen die spektroskopischen Eigenschaften denen normaler Kupfer(II)-Verbindungen. Beispiele für Typ 2-Kupferproteine sind die Amin-Oxidasen und die Galactose-Oxidase.<sup>[102]</sup>

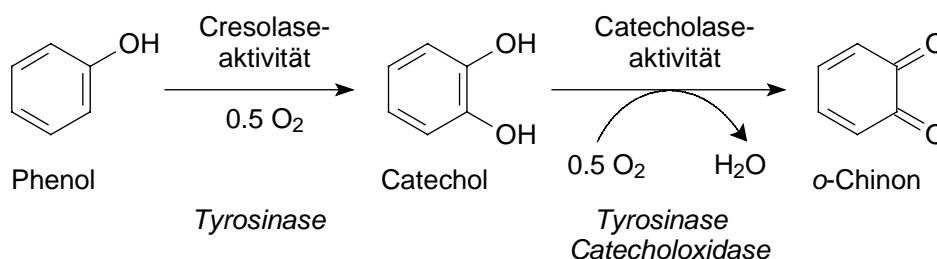
Die dritte Gruppe von Kupferproteinen sind die Typ 3-Kupferproteine, welche ein dinukleares Kupferzentrum besitzen. Im oxidierten Zustand sind die Zentren antiferromagnetisch gekoppelt und ESR-inaktiv. Die Aufgaben dieser Proteine sind der Sauerstofftransport und

die Sauerstoffaktivierung. Ein Beispiel für ein Sauerstoff-transportierendes und -speicherndes Protein ist das Hämocyanin.<sup>[103]</sup> Die farblose *desoxy*-Form des Hämocyanins besteht aus zwei koordinativ ungesättigten Kupfer(I)-zentren, die jeweils durch einen schwach und zwei stark gebundene Histidin-Reste trigonal-planar umgeben sind.<sup>[104]</sup> Nach der Aufnahme von Sauerstoff wechselt das Protein in die blaue *oxy*-Form  $[\text{Cu}^{\text{II}}-\text{O}_2^{2-}-\text{Cu}^{\text{II}}]$  mit anti-ferromagnetisch gekoppelten  $d^9$ -Metallzentren.<sup>[105]</sup> Bei der Anbindung von Sauerstoff als Peroxid findet eine Oxidation von Kupfer(I) zu Kupfer(II) statt. Die Kupfer(II)-ionen sind quadratisch-planar von zwei Histidin-Stickstoff-Donoren und zwei Peroxid-Sauerstoff-Donoren umgeben, in axialer Position ist zusätzlich ein schwächer gebundenes Histidin koordiniert (vergleiche Abbildung 62).<sup>[106]</sup>



**Abbildung 62:** Bindung und Aktivierung von Sauerstoff durch Typ 3-Kupferproteine

Eine andere Gruppe von Typ 3-Kupferproteinen ist nicht für Transport und Speicherung, sondern für die Aktivierung von Disauerstoff für Oxidationsreaktionen zuständig. Beispiele sind die Enzyme Tyrosinase und Catecholoxidase: Die Tyrosinase katalysiert die Oxidation von Phenolen zu Catecholen (Cresolaseaktivität) und *o*-Chinonen (Catecholaseaktivität).<sup>[107]</sup> Im Unterschied dazu kann die Catecholoxidase, die zur Gruppe der Oxidasen gezählt wird, nur die Oxidation von Catecholen zu *o*-Chinonen katalysieren (Catecholaseaktivität).<sup>[94]</sup> Die Oxidationsreaktionen verlaufen durch Zwei-Elektronen-Transfer vom Catechol zu den Kupfer(II)-ionen. Eine Reoxidation der Kupferzentren durch Disauerstoff regeneriert das aktive Zentrum. Einen Überblick über von Typ 3-Kupferproteinen katalysierte Oxidationen von Phenolen und Catecholen gibt Abbildung 63.



**Abbildung 63:** Reaktionsschema zur Cresolase- und Catecholaseaktivität

Krebs *et al.* gelang kürzlich die Strukturbestimmung der Catecholoxidase aus der Süßkartoffel *Ipomoea batatas*.<sup>[108]</sup> Der Aufbau des monomeren 39 kDa Enzyms in der oxidierten nativen *met*- und der reduzierten *desoxy*-Form wurde röntgenographisch bestimmt. Die Struktur der aktiven Zentren in oxidiertem und reduziertem Catecholoxidase ähnelt der des oben diskutierten Typ 3-Kupferproteins Hämocyanin, jeweils drei Histidin-Reste koordinieren das dinukleare Kupferzentrum. Im Unterschied zum Hämocyanin gibt es weitere Liganden in der Koordinationssphäre der Kupferionen. In der *desoxy*-Form trägt ein Kupfer(I)-zentrum zusätzlich zu den Histidinliganden ein Wassermolekül, die *met*-Form zeichnet sich dadurch aus, daß die zwei Kupfer(II)-zentren tetraedrisch koordiniert sind und durch ein Hydroxidion verbrückt werden.

Der Reaktionsmechanismus der Catecholoxidase ist noch nicht restlos aufgeklärt. Ein möglicher Reaktionsweg ist in der Literatur beschrieben.<sup>[108]</sup> Die *met*-Form mit zwei hydroxo-verbrückten Kupfer(II)-zentren ist vermutlich der Grundzustand der Catecholoxidase. Im ersten Schritt der Reaktion greift ein Molekül Catechol die *met*-Form an und koordiniert einfach deprotoniert an eines der Kupferzentren. Zwei Elektronen werden vom Catechol auf das Enzym übertragen, wodurch die Kupfer(II)-ionen zu Kupfer(I) reduziert werden. Das entstandene *o*-Chinon wird abgespalten. Eine Protonierung des die Kupferzentren verbrückenden Hydroxidions folgt, das gebildete Wasser bindet nun noch an eines der Kupferzentren. Dieser Zustand des Enzyms ist die dinukleare, reduzierte *desoxy*-Form. Im nächsten Schritt des Katalysezyklus greift molekularer Sauerstoff die Kupfer(I)-zentren der *desoxy*-Form an, oxidiert sie und verdrängt das koordinierte Wassermolekül. Der Disauerstoff wird zum Peroxid reduziert und von den Kupfer(II)-ionen  $\mu\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2$ -koordiniert (analog zu Abbildung 62), die *oxy*-Form des Enzyms ist gebildet worden. Die Bindung des Peroxids in der *oxy*-Form konnte durch spektroskopische Untersuchungen belegt werden.<sup>[109]</sup> Ein zweites Catecholmolekül bindet nun monodentat an ein Kupfer(II)-zentrum an und wird deprotoniert. Zwei Elektronen werden vom Catechol zum Enzym übertragen. Ein Elektronentransfer zum

Peroxid-Anion erfolgt, wodurch die O-O-Einfachbindung des Peroxids reaktiv gespalten wird. Ein Äquivalent Wasser und das *o*-Chinon werden abgespalten. Im Enzym liegen nun zwei hydroxo-verbrückte Kupfer(II)-zentren vor, die *met*-Form ist zurückgebildet worden, und der katalytische Cyclus ist geschlossen.

### D.2.3 Catecholaseaktivität von Kupferkomplexen

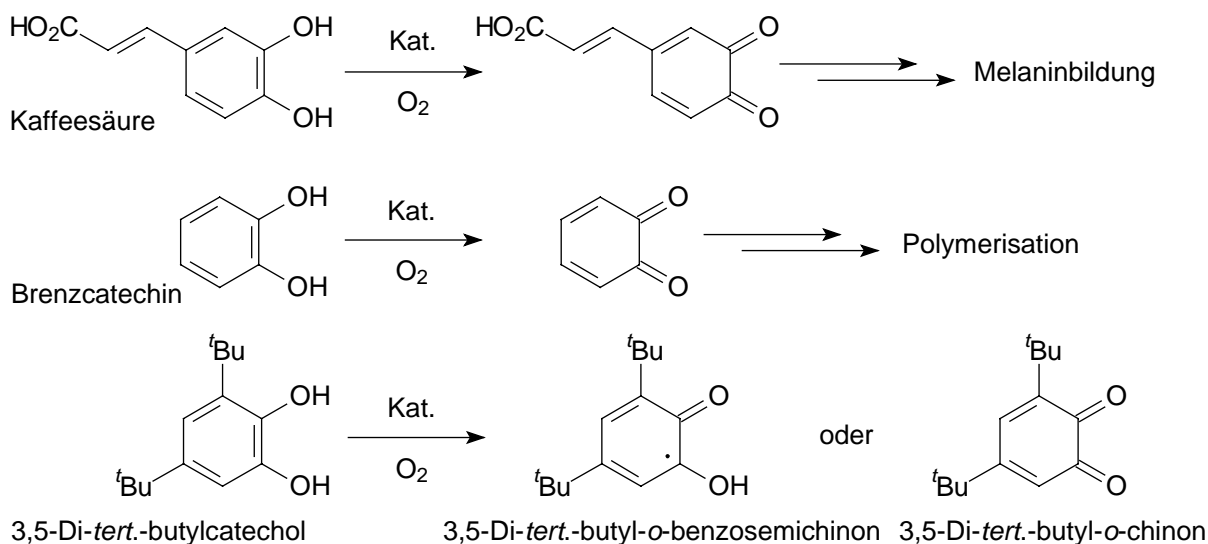
Systematische Untersuchungen zur Catecholaseaktivität von Kupferkomplexen wurden erstmals 1980 von der Arbeitsgruppe um *Nishida* durchgeführt.<sup>[110]</sup> Dinukleare Kupferkomplexe mit Kupfer-Kupfer-Abständen von weniger als 5 Å erreichen oft hohe katalytische Aktivität.<sup>[111]</sup> Der Abstand der Metallzentren wird auf die Notwendigkeit eines *steric match* zwischen Substrat und Komplex zurückgeführt, d. h. die Metalle müssen einen Abstand besitzen, der es möglich macht, im Katalysecyclus intermediär beide Sauerstoffatome des Catechols an je ein Metallzentrum zu binden.<sup>[112]</sup> In den vergangenen Jahren wurden eine Vielzahl von Modellkomplexen zur Catecholaseaktivität dargestellt und untersucht.<sup>[113]</sup> Trotzdem gelang es bisher nicht, Voraussagen zur Aktivität bzw. über eine optimale Struktur eines Katalysators zu machen. Bislang konnte kein verbindliches Reaktivitäts-Wirkungsprinzip aufgestellt werden.

Eine notwendige Voraussetzung für eine hohe katalytische Aktivität der Kupferkomplexe ist nach *Malachowski et al.* ein mittleres Redoxpotential.<sup>[114]</sup> Zum einen müssen die Katalysatoren leicht vom Catechol reduzierbar sein (positives Redoxpotential), zum anderen aber auch von Disauerstoff leicht wieder zu Kupfer(II) zu oxidieren sein (negatives Redoxpotential). Ein Bereich mit geeignetem Redoxpotential für eine effiziente Katalyse sollte existieren. Die elektrochemischen Eigenschaften der Zentralionen sind abhängig von der Koordinationsgeometrie, der Basizität der Donoratome und weiteren exogenen Liganden. Wichtig ist der sterische Einfluß der Liganden. Neben dem *steric match* zwischen Katalysator und Substrat sind hydrophobe Eigenschaften des Komplexes zu berücksichtigen. Auch muß das Substrat einen leichten Zugang zum Metall haben, die Liganden dürfen das aktive Zentrum nicht zu sehr abschirmen. Die Aktivität des Komplexes beruht folglich auf einem komplexen Zusammenspiel von elektrochemischen Parametern und sterischen Faktoren.

## D.2.4 Untersuchungen zur komplexkatalysierten Oxidation von Catecholen

### D.2.4.1 Auswahl des Substrats

Bei Aktivitätsmessungen zur Catecholoxidation können verschiedene *o*-Diphenole als Substrat eingesetzt werden, wie Brenzcatechin, 4-Methylcatechol oder Kaffeesäure (3,4-Dihydroxycimtsäure). Als Oxidationsprodukte bilden sich *o*-Chinone, die spektrophotometrisch detektiert werden können. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Chinonbildung läßt sich quantitativ bestimmen, wenn die Absorptionskoeffizienten der Chinone bekannt sind. Die durch Oxidation der Catechole gebildeten *o*-Chinone sind unterschiedlich stabil und können Folgereaktionen eingehen. Brenzcatechin und Kaffeesäure, die natürlichen Substrate der Catecholoxidase, bilden instabile *o*-Chinone, die zu Polymeren weiterreagieren (Abbildung 64). Diese Polymere können die Aktivitätsmessungen stören und verfälschen. In den meisten Studien zu Modellkomplexen der Catecholoxidase wird 3,5-Di-*tert.*-butylcatechol (3,5-DTBC) als Substrat verwendet. Das Oxidationsprodukt der Zwei-Elektronen-Oxidation ist 3,5-Di-*tert.*-butyl-*o*-chinon (3,5-DTBQ). 3,5-DTBQ ist stabil und läßt sich durch eine Absorption bei  $\lambda_{\max} = 400 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 1900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) gut detektieren.<sup>[110]</sup> Findet nur eine Ein-Elektronen-Oxidation statt, bildet sich das 3,5-Di-*tert.*-butyl-*o*-benzosemichinon (3,5-DTBSQ), welches im UV/Vis-Spektrum anhand einer charakteristischen Bande bei 390 nm sowie einer breiten Absorption bei 600 bis 800 nm erkannt werden kann.<sup>[115,116]</sup>



**Abbildung 64:** Oxidation von *o*-Diphenolen mit Luftsauerstoff

Das Substrat 3,5-Di-*tert.*-butylcatechol und seine Oxidationsprodukte sind in Wasser praktisch unlöslich, sie besitzen jedoch in den gängigen organischen Lösungsmitteln eine gute Löslichkeit. In dieser Arbeit wurden die Catecholaseaktivitätsuntersuchungen in Methanol durchgeführt, da sowohl die Komplexverbindungen als auch das Substrat und Oxidationsprodukte darin gut löslich sind.

#### D.2.4.2 Modellkomplexe

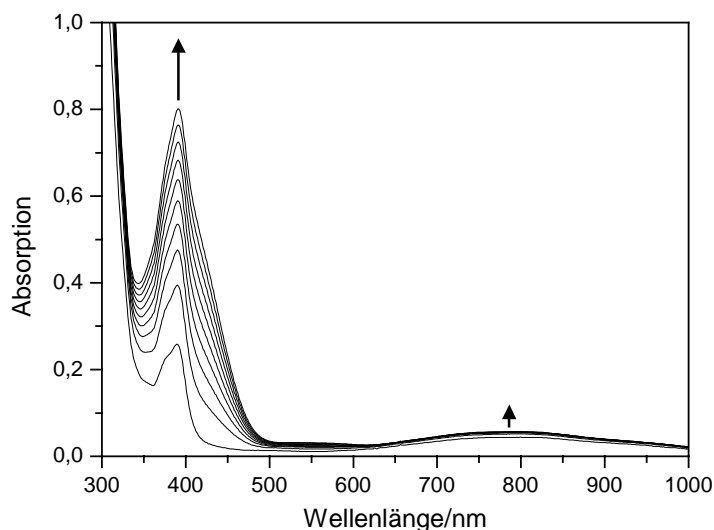
Die beiden im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Kupferkomplexe wurden auf ihre Aktivität zur Katalyse von Catecholoxidationen untersucht.<sup>[d]</sup> Die Komplexverbindung Bis(bis(*N*-pivaloyl-*N'*-*n*-propylbenzamidin))kupfer(II)-hexafluorophosphat-monohydrat (**C5**) und das *N*-Pivaloylbenzamidin-kupfer(II)-hexafluorophosphat-hydroxid-Tetramer (**C6**) wurden in kinetischen Meßreihen mit dem Substrat 3,5-Di-*tert.*-butylcatechol umgesetzt. Dazu wurden  $2 \cdot 10^{-4}$  M Komplexlösungen von **C5** und  $1 \cdot 10^{-4}$  M Lösungen von **C6** in Methanol mit mehreren Äquivalenten 3,5-DTBC versetzt. Die Reaktion zum 3,5-Di-*tert.*-butyl-*o*-chinon wurde mittels UV/Vis-Spektroskopie verfolgt. Die UV/Vis-Spektren wurden im Wellenlängenbereich von 300 bis 800 nm während der ersten 20 Minuten alle zwei Minuten aufgezeichnet.

Die Umsetzung der Komplexe **C5** und **C6** mit 3,5-DTBC führt zur Oxidation des Catechols. Eine starke Absorptionsbande um 400 nm und eine schwächere Bande um 750 nm zeigen die Bildung des Oxidationsproduktes an (Abbildung 65).

---

d) Die Aktivitätsmessungen zur Catecholoxidation wurden in der Arbeitsgruppe *Prof. Dr. Bernd Krebs* in Zusammenarbeit mit *PD'in Dr. Annette Rompel* im Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität durchgeführt.





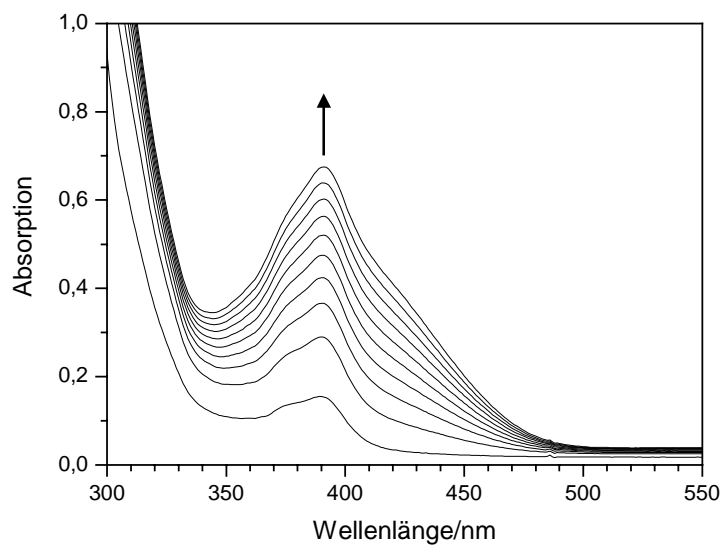
**Abbildung 65:** Umsetzung von **C5** mit 20 Äquivalenten 3,5-DTBC (0 - 20 min.)

Luftsauerstoff wird in der methanolischen Lösung der Komplexe **C5** und **C6** für eine Oxidationsreaktion aktiviert. Als Reaktionsprodukt wird das 3,5-Di-*tert.*-butyl-*o*-chinon gebildet, was in den UV/Vis-Spektren am Anstieg einer Absorptionsbande bei 400 nm zu erkennen ist. Die intensitätsschwächere Absorptionsbande um 750 nm zeigt hingegen die Bildung des Semichinons 3,5-DTBSQ an, das Produkt der Ein-Elektronen-Oxidation wird ebenfalls gebildet. Die durch die Komplexe **C5** und **C6** katalysierte Oxidation von 3,5-Di-*tert.*-butylcatechol verläuft bei kleinen Substratkonzentrationen sehr schnell. Für die Bildung des *o*-Chinons haben die untersuchten Komplexe eine hohe Aktivität (vergleiche D.2.4.3).

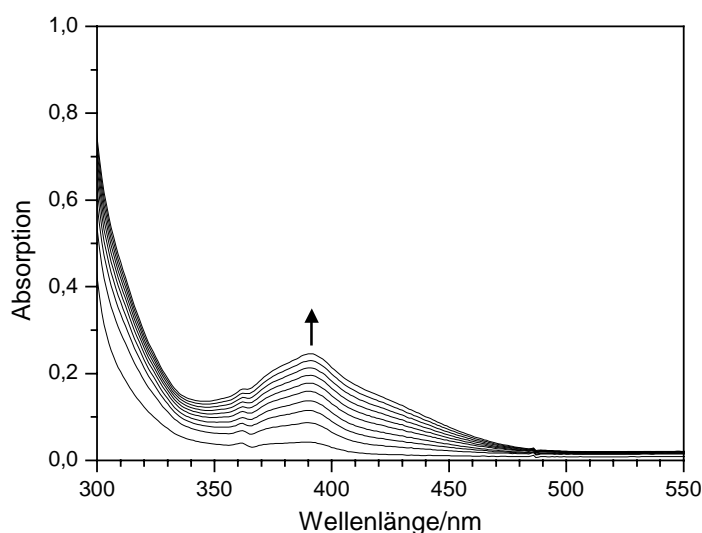
Blindmessungen mit Lösungen verschiedener Kupfer(II)-salze und 3,5-DTBC in Gegenwart von Luftsauerstoff ergeben hingegen keine nennenswerte Oxidation des Catechols. Auch Lösungen von reinem 3,5-DTBC in Methanol sind über mehrere Stunden stabil gegenüber einer Oxidation. Daher sind sowohl eine Autoxidation als auch Oxidation durch unkomplexierte Kupferionen gegenüber der komplexkatalysierten Reaktion zu vernachlässigen.

### D.2.4.3 Aktivitätsmessungen

Die quantitative Bestimmung der Catecholaseaktivität von Komplex **C5** und **C6** erfolgte durch spektrophotometrische Messungen. Luftgesättigte Lösungen der Komplexe in Methanol wurden mit 3,5-Di-*tert.*-butylcatechol umgesetzt. Die Bildung der Oxidationsprodukte wurde anhand der charakteristischen UV/Vis-Banden verfolgt (folgende Abbildungen).



**Abbildung 66:** Umsetzung von **C5** mit 50 Äquivalenten 3,5-DTBC (0 - 20 min.)

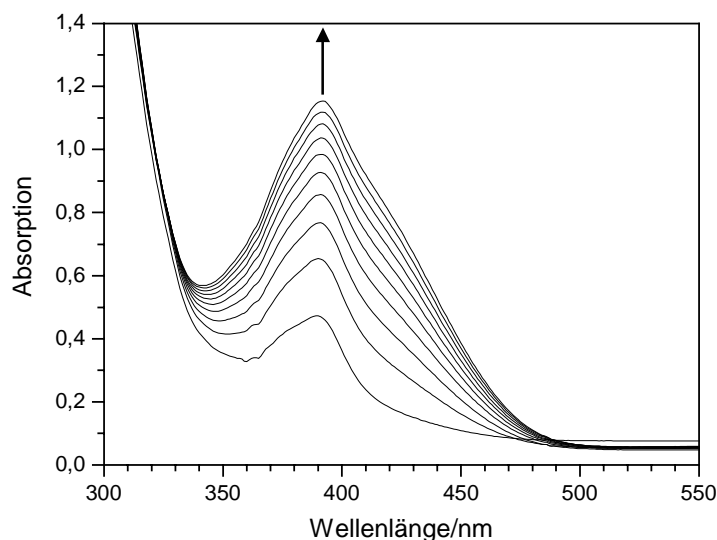


**Abbildung 67:** Umsetzung von **C6** mit 50 Äquivalenten 3,5-DTBC (0 - 20 min.)

Die Komplexe **C5** und **C6** katalysieren eine Zwei-Elektronen-Oxidation des 3,5-DTBC zum 3,5-Di-*tert.*-butyl-*o*-chinon, das eine Absorptionsbande bei  $\lambda_{\max} = 400$  nm bedingt. Bei näherer Betrachtung der Spektren der aktiven Komplexe läßt sich allerdings erkennen, daß die Produktbande zu kleineren Wellenlängen verschoben ist. Das Absorptionsmaximum in den Spektren von **C5** und **C6** befindet sich bei einer Wellenlänge von etwa 392 nm. Diese Verschiebung zu kleineren Wellenlängen läßt sich durch die Bildung von 3,5-Di-*tert.*-butyl-*o*-benzosemichinon ( $\lambda_{\max} = 390$  nm), dem Produkt einer Ein-Elektronen-Oxidation, erklären.

Das 3,5-DTBSQ bedingt auch eine breite Bande moderater Intensität um 800 nm (vergleiche Abbildung 65). Allerdings ist für diese Bande nach kurzer Zeit ein Endwert erreicht, kein weiteres Semichinon wird gebildet. Es läßt sich nicht klar unterscheiden, ob es sich beim 3,5-DTBSQ um eine Zwischenstufe im Katalysezyklus handelt, ob es ein Nebenprodukt ist oder ob es sogar das einzige durch den Katalysator erzeugte Produkt darstellt, das dann als instabile Stufe in einer Folgereaktion durch Luftsauerstoff weiter oxidiert wird. Makroskopisch gesehen besteht jedoch kein Zweifel, daß unter dem Einfluß der Komplexverbindungen 3,5-Di-*tert.*-butylcatechol zum 3,5-Di-*tert.*-butyl-*o*-chinon oxidiert wird. Eine Verschiebung des Absorptionsmaximums bei der Catecholoxidation unter Katalyse von Modellkomplexen wird oft beobachtet.<sup>[117]</sup>

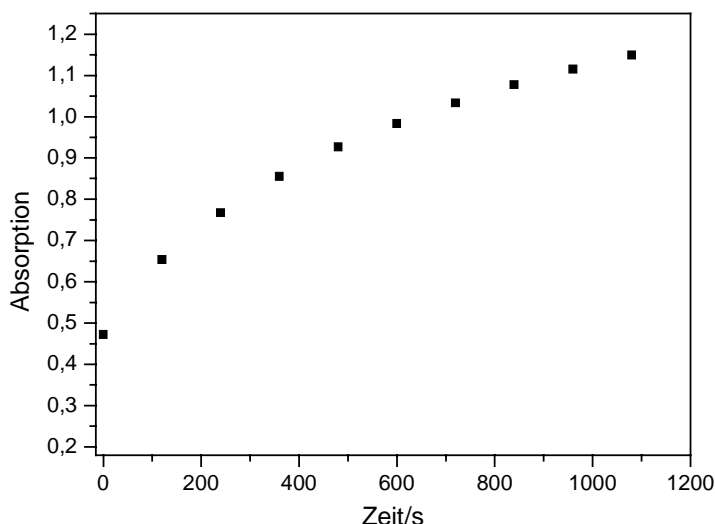
Die Aktivität der Kupferkomplexe **C5** und **C6** unterscheidet sich. Bei großen Substratkonzentrationen besitzt Komplex **C5** eine größere Aktivität als **C6**, was durch die größere Intensität der Absorptionsbande um 400 nm dokumentiert wird. Insgesamt zeigt sich, daß die durch die Kupferkomplexe katalysierte Catecholoxidation bei kleineren Substratkonzentrationen schneller erfolgt. Aus der Zugabe von 20 Äquivalenten Catechol zur Komplexlösung von **C5** resultieren für das Oxidationsprodukt nach 20 Minuten Extinktionswerte von 0,8 Einheiten (Abbildung 65). Die Erhöhung der Substratkonzentration auf 50 Äquivalente steigert den Umsatz nicht, ein gegenteiliger Effekt tritt ein. Nach wiederum 20 Minuten lassen sich Extinktionswerte von unter 0,7 Einheiten messen (Abbildung 66). Die Oxidationskatalyse mit **C5** wird durch größere Catecholkonzentrationen verlangsamt. Dieser Effekt tritt noch deutlicher bei der Katalyse mit Verbindung **C6** auf, die Bildung des Oxidationsproduktes verlangsamt sich bei großen Catecholüberschüssen deutlich. Das UV/Vis-Spektrum der Umsetzung von **C6** mit 9 Äquivalenten 3,5-DTBC ist in Abbildung 68 gezeigt, ein Vergleich mit Abbildung 67 zeigt die wesentlich schnellere Produktbildung bei kleineren Catecholkonzentrationen.



**Abbildung 68:** Umsetzung von **C6** mit 9 Äquivalenten 3,5-DTBC (0 - 20 min.)

Bei einer sukzessiven Verringerung der Substratkonzentration ergibt sich bei einem bestimmten Reaktantenverhältnis für die Produktbildung ein relatives Maximum. Im Rahmen der Untersuchungen konnte für die durch **C6** katalysierte Chinonbildung ein Maximum bei Catecholkonzentrationen von 9 Äquivalenten gemessen werden. Wird die Substratkonzentration weiter verringert, verliert die Absorptionbande um 400 nm an Intensität. Dies ist darauf zurückzuführen, daß das Catechol zwar schnell zum Chinon oxidiert wird, die zur Verfügung stehende Gesamtmenge an Substrat aber klein ist. Folglich kann in diesem Fall auch nur eine kleine Menge 3,5-DTBQ gebildet werden. Bei sehr kleinen Konzentrationen an 3,5-Di-*tert.*-butylcatechol läßt sich somit ein rascher Anstieg der Bande um 400 nm messen. Die Reaktion ist nach weniger als 20 Minuten abgeschlossen, sobald das Catechol komplett zum Chinon 3,5-DTBQ oxidiert wurde.

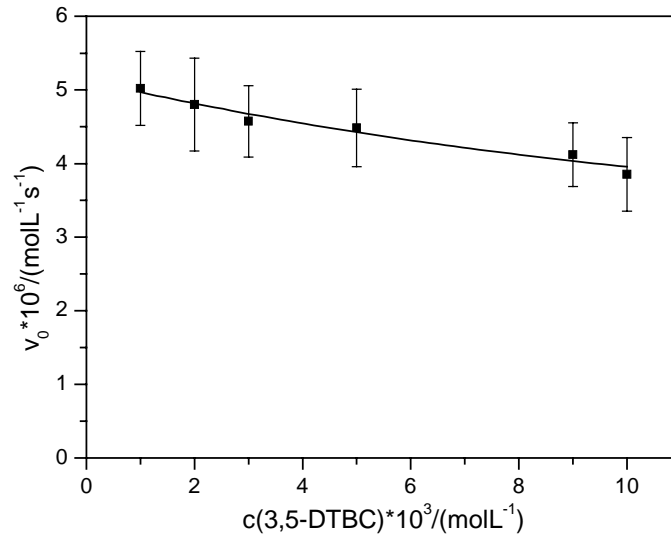
Für eine quantitative Bestimmung der katalytischen Aktivität der Komplexe **C5** und **C6** wird die Extinktion, aus der sich die Konzentration an Oxidationsprodukt ableiten läßt, gegen die Zeit aufgetragen. Abbildung 69 zeigt eine solche Kurve. Durch lineare Regression für den Anfangsbereich der Reaktion kann die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit  $v_0$  ermittelt werden. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind im folgenden Abschnitt aufgeführt.



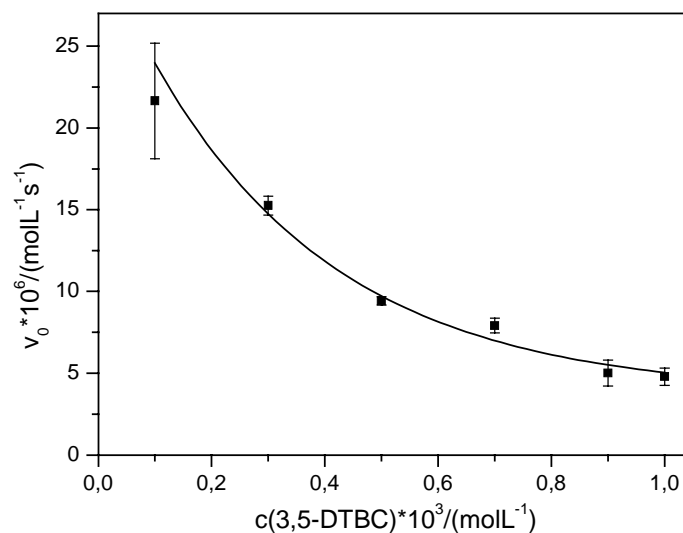
**Abbildung 69:** Absorptions-Zeit-Kurve für die katalytische Oxidation von 3,5-DTBC (Katalysator C6 mit 9 Äquivalenten 3,5-DTBC)

#### D.2.4.4 Catechol-Oxidationsaktivität von C5 und C6

Die Geschwindigkeit, mit der das Oxidationsprodukt 3,5-DTBQ gebildet wird, hängt von der Anfangskonzentration des Catechols ab. Mehrere Meßreihen wurden durchgeführt, um diesen Zusammenhang quantitativ zu ermitteln. Dazu wurden die Anfangsgeschwindigkeiten der Reaktion bei konstanter Katalysatorkonzentration unter Variation der Mengen an 3,5-DTBC bestimmt. Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten wurden über drei Einzelmessungen gemittelt. In einer ersten Meßreihe wurden die Katalysatorlösungen mit 10 bis 100 Äquivalenten 3,5-DTBC versetzt. Eine zweite Meßreihe bestimmte die Kinetik der Catecholorxidation bei kleinen Substratkonzentrationen, ein bis zehn Äquivalente Catechol wurden umgesetzt. Zunächst sollen die Ergebnisse für die Katalyse mit Komplex C5 diskutiert werden. Abbildung 70 und Abbildung 71 zeigen die Reaktionsgeschwindigkeiten  $v_0$  der Oxidationskatalyse mit Verbindung C5 für verschiedene Catecholkonzentrationen.



**Abbildung 70:**  $v_0$  gegen  $c(3,5\text{-DTBC})$ -Diagramm für **C5** und große Substratkonzentrationen



**Abbildung 71:**  $v_0$  gegen  $c(3,5\text{-DTBC})$ -Diagramm für **C5** und kleine Substratkonzentrationen

Es ist zu erkennen, daß zwischen den Anfangsgeschwindigkeiten der Reaktion und der Substratkonzentration kein linearer Zusammenhang besteht. Für große Substratkonzentrationen ergeben sich kleine Reaktionsgeschwindigkeiten (siehe D.2.4.3). Mit zunehmender Konzentration an Catechol verringert sich die Reaktionsgeschwindigkeit  $v_0$  immer weniger und strebt einem Grenzwert entgegen. Eine exponentiell abfallende Ausgleichskurve verläuft durch fast alle Fehlerbalken.

Die großen Reaktionsgeschwindigkeiten für kleine Catecholkonzentrationen zeigen, daß die Oxidation sehr schnell verläuft. Komplex **C5** aktiviert Luftsauerstoff für eine Oxidation von 3,5-DTBC. Mit fortlaufender Reaktion und bei Zugabe weiteren Substrats verringert sich die Aktivität des Kupferkomplexes deutlich. Dennoch katalysiert **C5** auch bei großen Substratkonzentrationen die Oxidation von 3,5-DTBC, die Aktivität ist aber nur noch mäßig. Es ist auf eine Inhibierung des Katalysators zu schließen.

Als potentielle Inhibitoren des Katalysators bei der Oxidation von 3,5-DTBC kommen drei Verbindungen in Frage: das Oxidationsprodukt 3,5-DTBQ, das Neben- oder Zwischenprodukt Semichinon (3,5-DTBSQ) und das Substrat selbst. Vermutlich werden das Catechol oder seine Oxidationsprodukte stark an das Kupferzentrum gebunden und nicht hinreichend schnell wieder abgegeben. Das katalytisch aktive Zentrum wäre somit zeitweise blockiert. Vergleichbares ist für die Rückreaktion vom 3,5-Di-*tert.*-butyl-*o*-chinon zum Catechol bekannt.<sup>[115]</sup> Bei der Reduktion von Lösungen von 3,5-Di-*tert.*-butyl-*o*-chinon und Kupfer(II)-salzen bilden sich stabile Komplexe. Diese Komplexe haben den Aufbau  $[\text{Cu}^{\text{II}}(3,5\text{-DTBC})(3,5\text{-DTBSQ})]^-$  und  $[\text{Cu}^{\text{II}}(3,5\text{-DTBC})_2]^{2-}$ . Sowohl das Catechol als auch das Semichinon können folglich Kupfer(II)-zentren binden. Die vollständige Verdrängung der ursprünglich an Komplex **C5** gebundenen Liganden durch 3,5-DTBC und 3,5-DTBSQ wäre möglich. Ein katalytisch inaktiver Komplex sollte resultieren. Allerdings zeigt Komplex **C5** auch bei großen Catechol-Konzentrationen noch eine moderate katalytische Restaktivität, was gegen einen vollständigen Ligandenaustausch spricht.

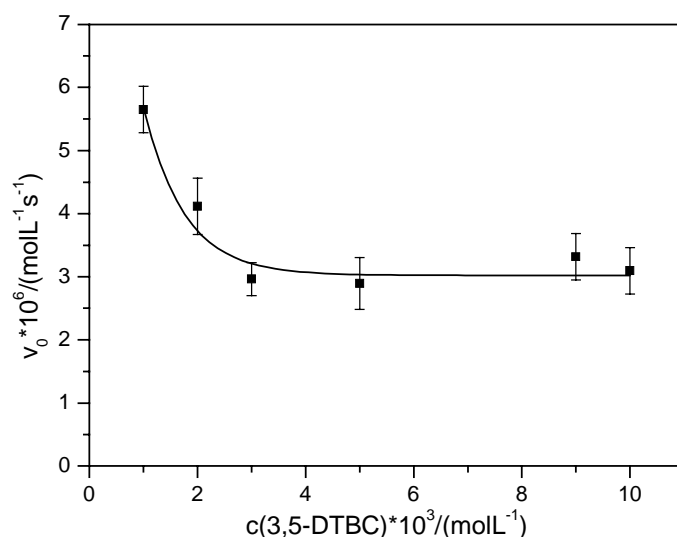
Als Arbeitshypothese kann vermutet werden, daß das Ein-Elektronen-Oxidationsprodukt 3,5-Di-*tert.*-butyl-*o*-benzosemichinon als Inhibitor wirkt und an das Kupfer(II)-zentrum gebunden wird. Durch solch eine Koordination könnte das 3,5-DTBSQ stabilisiert werden und die Weiteroxidation zum 3,5-Di-*tert.*-butyl-*o*-chinon verlangsamt oder unterbunden werden. Allerdings läßt es sich nicht mit abschließender Sicherheit sagen, ob bei der durch **C5** katalysierten Oxidation nicht auch das Edukt 3,5-DTBC oder das Reaktionsprodukt 3,5-Di-*tert.*-butyl-*o*-chinon als Inhibitoren der Reaktion wirken.

Bei Kupfermodellkomplexen zur Catecholoxidase wird im Regelfall keine Inhibierung des Katalysators beobachtet. Für die Anfangsgeschwindigkeiten der Reaktion in Abhängigkeit von der Substratkonzentration wird der Kurvenverlauf einer Sättigungskinetik beobachtet. Diese Sättigungskinetik kann dann auf Grundlage des *Michaelis-Menten*-Modells für enzymatisch katalysierte Reaktionen ausgewertet werden.<sup>[118]</sup> Die von üblichen

Modellkomplexen zur Catecholoxidase erreichten maximalen Reaktionsgeschwindigkeiten betragen  $10^{-6}$  bis  $10^{-5} \text{ molL}^{-1}\text{s}^{-1}$ .<sup>[119]</sup>

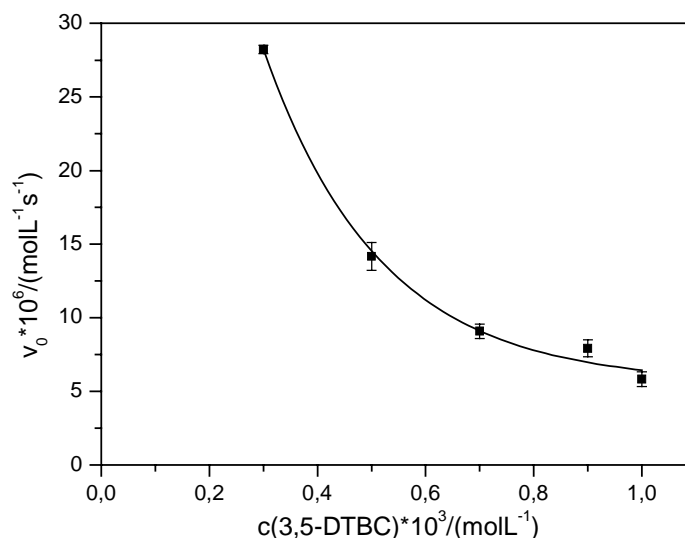
Die Aktivität des Komplexes **C5** für die Oxidation von 3,5-DTBC liegt im gleichen Größenbereich oder übertrifft die Aktivität vergleichbarer Modellkomplexe. Als Modellkomplex für die Catecholoxidase ist **C5** trotzdem wenig geeignet, da eine Inhibierung bei hohen Substratmengen vorliegt und als Nebenprodukt ein Semichinon auftritt. Die Inhibierung des Katalysators verbietet zudem eine Auswertung der kinetischen Daten nach dem *Michaelis-Menten*-Modell, der Reaktionsmechanismus entspricht nicht ausschließlich dem einer enzymatischen Katalyse.

Für die Katalyse mit Komplex **C6** ergibt sich ein vergleichbares Bild. Die Geschwindigkeits-Konzentrations-Diagramme sind in Abbildung 72 und Abbildung 73 gezeigt. Das Produkt der Oxidation von 3,5-DTBC ist das 3,5-Di-*tert.*-butyl-*o*-chinon. Die Absorptionsbande des Chinons ist wiederum zu kleinen Wellenlängen verschoben, was auf die Bildung des 3,5-Di-*tert.*-butyl-*o*-benzosemichinons hindeutet. Ebenso wie bei der Katalyse mit **C5** verringert sich auch die katalytische Aktivität von **C6** bei steigenden Substratkonzentrationen. Komplex **C6** wird sogar noch stärker inhibiert als **C5**, die Reaktionsgeschwindigkeit  $v_0$  strebt bereits bei Substratkonzentrationen von mehr als drei Äquivalenten Catechol einem konstanten, relativ geringem Wert entgegen. Zur Deutung dieses Reaktionsverhaltens gelten die zu **C5** ausgeführten Bemerkungen analog.



**Abbildung 72:**  $v_0$  gegen  $c(3,5\text{-DTBC})$ -Diagramm für **C6** und große Substratkonzentrationen





**Abbildung 73:**  $v_0$  gegen  $c(3,5\text{-DTBC})$ -Diagramm für C6 und kleine Substratkonzentrationen

Insgesamt zeigt sich, daß die beiden im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Kupferkomplexe, Bis(bis(*N*-pivaloyl-*N'*-*n*-propylbenzamidin))kupfer(II)-hexafluorophosphat-monohydrat (C5) und das *N*-Pivaloylbenzamidin-kupfer(II)-hexafluorophosphat-hydroxid-Tetramer (C6), eine große katalytische Aktivität für die Oxidation von Catecholen besitzen. Die kinetischen Meßreihen mit dem 3,5-Di-*tert*-butylcatechol zeigen, daß die Kupferkomplexe insbesondere bei kleinen Substratkonzentrationen die Oxidation des Catechols effizient katalysieren können.

## D.3 Polymerisationsreaktionen

### D.3.1 Einführung

#### D.3.1.1 Die Ziegler-Natta-Katalyse

Karl Ziegler entdeckte im Jahre 1952, daß sich Ethen in Gegenwart von katalytischen Mengen Titan-tetrachlorid und Aluminiumalkylen schon bei niedrigen Temperaturen und relativ kleinen Ethendrücken zu Polyethen umsetzen läßt.<sup>[120]</sup> Aus dieser Entdeckung entwickelte sich das *Mülheimer Niederdruckverfahren*. Hierbei wird Polyethen hoher Dichte (HDPE, *high density polyethylene*) erhalten, das nur wenige oder keine Verzweigungen der Polymerkette enthält. Bis dahin wurde die in den 30er Jahren des letzten Jahrhunderts von den Briten

*Gibson* und *Fawcett* bei der Firma ICI (*Imperial Chemical Industries*) entwickelte Hochdrucksynthese verwendet, die aber nur zur Produktion von Polyethen geringer Dichte (LDPE, *low density polyethylene*) geeignet ist.<sup>[121]</sup> Diese Methode arbeitet bei Drücken von mehreren hundert Megapascal und Temperaturen von über 200 °C. Das Ethen wird durch einen radikalischen Mechanismus polymerisiert, dessen Initiierung durch Luftsauerstoff oder organische Radikalstarter stattfindet. Die Kettenfortpflanzungsreaktionen sind dabei wenig kontrollierbar, weshalb ein hoher Verzweigungsgrad resultiert, man erhält LDPE.

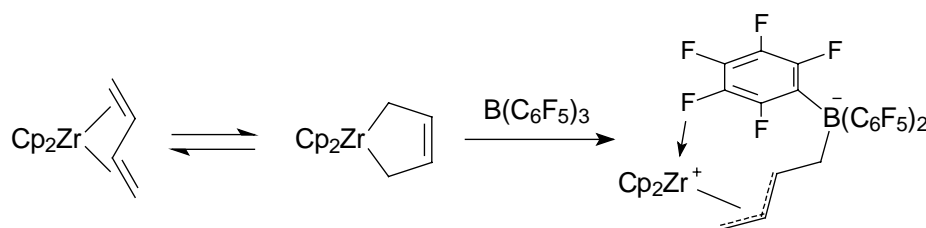
Die Entdeckungen *Ziegler*s ließen die Forschung auf dem Gebiet der Olefinpolymerisation schnell fortschreiten. Nur zwei Jahre nach *Ziegler*s Durchbruch gelang *Natta* mit einem analogen  $\text{TiCl}_4/\text{AlR}_3$ -Katalysatorsystem die stereospezifische Polymerisation von Propen.<sup>[122]</sup> *Ziegler* und *Natta* erhielten 1963 für ihre bahnbrechenden Forschungen den Nobelpreis für Chemie. Die ersten Katalysatoren dieser Art, die auch industriell eingesetzt wurden, waren heterogenisierte Systeme auf Silikat- oder Korund-Basis. Später bewährten sich Magnesiumsalze als Trägerkomponente. Moderne *Ziegler-Natta*-Katalysatoren besitzen eine große Aktivität für die Produktion von Polypropen und anderen Polyolefinen. Die Katalysatoren konnten mit empirischen Entwicklungsmethoden so weiterentwickelt werden, daß die Polymerisationen hochstereoselektiv verlaufen. Mit den sogenannten *Ziegler-Natta*-Katalysatoren der 3. Generation kann nahezu ausschließlich isotaktisches Polypropen produziert werden.<sup>[123]</sup> Dennoch sind die grundlegenden Reaktionsmechanismen, die für eine hochentwickelte Katalysatortechnologie maßgeblich sind, noch nicht abschließend verstanden.

### D.3.1.2 Polymerisationskatalyse durch Metallocene

Neuere Forschungen zur Polymerisationskatalyse konzentrieren sich auf homogene, auf Metallocenkomplexen basierende Katalysatoren.<sup>[124]</sup> Ende der 50er Jahre berichteten *Breslow* und *Newburg* über die Verwendung von Homogenkatalysatoren, die auf Titanocendichlorid basieren und durch Aluminiumtrialkyle aktiviert wurden.<sup>[125]</sup> Diese Systeme erwiesen sich allerdings nur als mäßig aktiv. Ein wirklicher Durchbruch gelang *Kaminsky* zwanzig Jahre später mit der Einführung von Methylalumoxan (MAO) als Aktivator.<sup>[126]</sup> Die Verwendung von Methylalumoxan führte zu einem enormen Zuwachs an Polymerisationsaktivität. Nachdem schon früh Studien zum Mechanismus der Polymerisation gemacht wurden, ermöglichen es erst die homogenen Katalysatorsysteme, an definierten Komplexen mechanistische Untersuchungen durchzuführen.<sup>[127]</sup> Der Cokatalysator MAO ist ein partiell

hydrolysiertes, oligomeres Trimethylaluminium,  $[\text{MeAlO}]_n$ . Die genaue Struktur des MAO ist bis heute nicht bekannt.

In den folgenden Jahren wurde eine Vielzahl von Alkylmetallocenkationen synthetisiert und ihre Reaktivität gegenüber Olefinen analysiert.<sup>[128]</sup> Eine wichtige Voraussetzung für eine hohe Polymerisationsaktivität ist die Abwesenheit von starken Donoren in den kationischen Systemen. Mit den Butadien-Zirconocenen konnte von *Erker* eine Verbindungsklasse eingeführt werden, die – analog zu den Dimethylmetallocenen mit Metallen der 4. Gruppe des Periodensystems – einen sehr guten Katalysator-Precursor für die homogene Olefinpolymerisation darstellt.<sup>[129]</sup> *Erker* und *Temme* konnten durch Addition von Tris(pentafluorphenyl)boran an Butadien-Zirconocen ein betainisches Einkomponentensystem synthetisieren, dessen Reaktivität die Beobachtung einzelner Insertionsschritte gestattet und so ein tieferes Verständnis zur Alkeninsertion in einen aktiven Zirconocenkatalysator ermöglicht (Abbildung 74).<sup>[130]</sup> In weiterführenden Arbeiten gelang die genaue strukturelle und energetische Analyse dieser Komplexe nach der ersten Alkenaddition.<sup>[131]</sup>



**Abbildung 74:** Synthese eines Butadien-Zirconocen- $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ -Betains

Die Variationen der Ligandenumgebung des Zirconocens erlauben auch die Untersuchung von stereochemischen Faktoren bei der Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen wie Propen. Die Gruppe 4-Metallocene stellen allgemein eine hochaktive Klasse von Katalysatoren für die Olefinpolymerisation dar. Für die Polymerisation von funktionalisierten Substraten oder als Katalysatorsysteme in der organischen Synthese ist ihr Einsatz allerdings limitiert. Einzelne Verbindungen erwiesen sich als aktiv z. B. bei der Polymerisation von Methylmethacrylat. Als Reagenz in der organischen Synthese ist das Butadien-Zirconocen etabliert.<sup>[132]</sup>

### D.3.1.3 Katalyse durch Diimin-Komplexe

Im Jahre 1995 gelang es der Gruppe um *Brookhart* erstmalig, mit späten Übergangsmetallen Ethen zu hochmolekularem Polymer umzusetzen.<sup>[133]</sup> Nickel(II)- und Palladium(II)-Komplexe

mit 1,4-Diazabutadien-Liganden wurden als Katalysatoren eingesetzt. Die  $\alpha$ -Diimin-Liganden zeichnen sich durch sterisch anspruchsvolle Substituenten aus, die das Metallzentrum in axialer Richtung abschirmen. Durch die Abschirmung sollen bei der Polymerisation Kettenabbruchprozesse verhindert und so ein vermehrtes Kettenwachstum begünstigt werden. Als Produkt wird höhermolekulares Polymer erhalten. Neben Ethen kann auch die Polymerisation von  $\alpha$ -Olefinen wie Propen durch die sterisch anspruchsvollen  $\alpha$ -Diimin-Metallkomplexe katalysiert werden.

Die Aktivierung der Diimin-Komplexe erfolgt bei halogenidhaltigen Komplexen durch Methylalumoxan (MAO). Diimin-Komplexe, die labile Methylgruppen an das Metallzentrum koordiniert haben, können durch Tetrakis(aryl)boronsäuren zur aktiven kationischen Katalysatorspezies umgesetzt werden.

Die Entdeckung von *Brookhart et al.* hat eine Vielzahl von Arbeitsgruppen weltweit zu weiteren Forschungen auf dem Gebiet der Polymerisationskatalyse mit späten Übergangsmetallen und stickstoffhaltigen Ligandensystemen inspiriert.<sup>[134]</sup> Die strukturelle Ähnlichkeit der katalytisch aktiven  $\alpha$ -Diimin-Metallkomplexe mit den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Oligonitril-Palladium(II)-Komplexen eröffnete die Frage, inwieweit diese für eine Polymerisationkatalyse geeignet sind. Die Koordinationsgeometrie ähnelt dem Aufbau der  $\alpha$ -Diimin-Komplexe. Auch bei den Oligonitril-Palladiumkomplexen wird das Metallion über zwei iminische Stickstoffzentren koordiniert. Der sterische Anspruch der Oligonitrile ist ebenfalls recht groß, wenn auch nicht so groß wie bei den von *Brookhart et al.* verwendeten Liganden. Die Polymerisationsexperimente wurden mit den Verbindungen **C12** und **C13** sowie dem *N*-Acylamidin-Palladiumkomplex **C1** durchgeführt, die Aktivierung der Komplexe erfolgte dabei mit Methylalumoxan.

## D.3.2 Polymerisationsexperimente

### D.3.2.1 Polymerisation von Ethen

Die Polymerisationsreaktionen wurden in einem mit Argon belüfteten Glasautoklaven durchgeführt.<sup>[e]</sup> Der Autoklav ist mit einem Rührer mit Magnetkupplung und einem Kryostaten verbunden, an dem die gewünschte Polymerisationstemperatur eingestellt wurde. Die Reaktionen wurden bei Raumtemperatur mit Katalysatorsystemen durchgeführt, die aus Palladium(II)-Komplex und Aktivator Methylalumoxan bestanden. Im Autoklaven wurde dazu eine Lösung aus Methylalumoxan in absolutem Toluol bei Raumtemperatur mit Ethen gesättigt. Der Katalysator wurde in wenig absolutem Toluol gelöst und durch ein Septum eingespritzt, um die Reaktion zu starten. Die Reaktionsmischung wurde dann mehrere Stunden bei 2 bar Ethendruck gerührt.

Zum Abbruch der Reaktion wurde der Ethenüberdruck abgelassen und das Reaktionsgemisch vorsichtig mit einer Mischung aus Methanol und verdünnter Salzsäure versetzt. Es wurde noch einige Zeit bei Raumtemperatur gerührt, um nicht umgesetztes Monomer aus der Lösung entweichen zu lassen. Danach wurde halbkonzentrierte Salzsäure zur Lösung gegeben. Eventuell gebildetes Polyethen ist unter diesen Bedingungen unlöslich und kann durch Filtration und anschließendes Waschen mit verdünnter Salzsäure und Wasser isoliert werden.

### D.3.2.2 Ergebnisse der Polymerisationsversuche

Die Polymerisationsversuche wurden mit drei Palladium(II)-Komplexen durchgeführt. Als Katalysator wurden der *N*-Acylamidin-Palladiumkomplex **C1** sowie der cyclopalladierte Komplex **C12** und der langkettige Oligonitrilkomplex **C13** verwendet. Jeweils 0.01 bis 0.05 mmol der Koordinationsverbindung wurde dazu in Toluol gelöst und zur Ethen-gesättigten Reaktionslösung gegeben. Der Aktivator Methylalumoxan wurde dabei in etwa 1000fachem Überschuß im Reaktionsgefäß vorgelegt. Alternativ kann der Katalysator auch in aktivierter Form zur Ethen-Toluollösung gegeben werden. Dazu wird die Komplexverbindung nicht im reinen Lösungsmittel, sondern in einer MAO-Toluollösung aufgenommen und anschließend in den Autoklaven eingespritzt. Ein erster Versuch mit Verbindung **C13** ergab

---

e) Die Polymerisationsexperimente wurden in der Arbeitsgruppe *Prof. Dr. Gerhard Erker* in Zusammenarbeit mit *Dr. Gerald Kehr* durchgeführt.

allerdings, daß der Oligonitril-Palladiumkomplex unter diesen Reaktionsbedingungen schnell zersetzt wird. Beim Versuch, den Katalysator in der MAO-Lösung aufzunehmen, färbte sich die Lösung unmittelbar dunkel, und ein schwarzer Feststoff fiel aus. Vermutlich wird der Metallkomplex reduziert, der schwarze Feststoff ist ungelöstes, elementares Palladium.

Diese unerwünschte Nebenreaktion war auch bei umgekehrter Reagentienzugabe zu beobachten, also auch, als der Aktivator in der Toluollösung vorgelegt wurde. Nach Zugabe der Palladiumkomplexe zu der verdünnteren MAO-Toluol-Reaktionslösung ergab sich ebenfalls eine Trübung. Die Lösung war nach Abschluß des Polymerisationsversuches dunkel gefärbt. Die Stabilität der Oligonitril- und Amidin-Palladiumkomplexe scheint nicht ausreichend groß zu sein, in Anwesenheit des als Reduktionsmittel wirkenden Methylalumoxans werden die Komplexe reduziert. Diese Reduktion ist prinzipiell nicht schädlich, solange aktive Palladium(II)- oder Palladium(0)-Spezies in Lösung verbleiben und die Polymerisation katalysieren können. Allerdings konnte bei den verschiedenen Polymerisationsversuchen in keinem Fall Polyethen nachgewiesen werden. Die Palladiumkomplexe scheinen für eine Polymerisationkatalyse – zumindest unter den gewählten Reaktionsbedingungen mit dem Aktivator MAO – nicht geeignet zu sein. Unter Umständen wird eine Polymerisationkatalyse erst bei höheren Ethendrücken und erhöhter Reaktionstemperatur ermöglicht. *Darkwa et al.* berichten über Forschungen zur Polymerisation von Ethen mit MAO-aktivierten Palladiumdichlorid-Komplexen. Die Katalysatorkomplexe zeigten erst bei Ethendrücken von mehr als 5 bar und Temperaturen von über 30 °C eine nennenswerte Aktivität.<sup>[135]</sup>

Die geringe Aktivität der Komplexe **C1**, **C12** und **C13** für die Katalyse der Polymerisation von Ethen kann verschiedene Ursachen haben. Möglicherweise werden die Palladiumkomplexe unmittelbar nach Zugabe zur MAO-Lösung vollständig zersetzt und deaktiviert. Diese Hypothese wird dadurch gestützt, daß in der Reaktionslösung nach Abschluß der Katalysatortests durchweg dunkle Niederschläge und Trübungen zu beobachten waren (vergleiche oben). Eine alternative Deutung ist, daß die Verbindungen zwar katalytisch aktiv sind, aber keine Polymerisation, sondern nur eine Oligomerisierung von Ethen stattfindet. Forschungen der Gruppe *Brookhart* deuten zumindest darauf hin, daß für eine erfolgreiche Polymerisationskatalyse mit Diazabutadienkomplexen die Liganden sterisch sehr anspruchsvoll sein müssen, um das Metallzentrum in axialer Richtung abzuschirmen (siehe D.3.1.3). Mit sterisch weniger gehinderten Liganden wird oft nur die Oligomerisierung

beobachtet.<sup>[136]</sup> Bei den untersuchten Oligonitril- bzw. Amidin-Palladiumkomplexen ist die Abschirmung der Metallzentren in axialer Richtung nur schwach ausgeprägt. Die Produkte einer möglichen Oligomerisierung von Ethen wären in Toluol lösliche Feststoffe oder Flüssigkeiten. Probeweise wurde ein Gaschromatogramm der Reaktionslösung nach der Katalyse mit Verbindung **C1** aufgenommen. Im Chromatogramm traten eine Vielzahl von Signalen mit kurzer Retentionszeit auf. Unklar blieb, ob es sich dabei um Zersetzungsprodukte von Verbindungen der Reaktionsmischung, Verunreinigungen aus der GC-Säule oder tatsächlich um Spuren von Oligomeren handelte. Eine genauere Analyse mittels GC/MS-Kopplung gelang nicht.

In zukünftigen Versuchen zur Polymerisationskatalyse sollten einerseits sterisch noch stärker abgeschirmter Oligonitrilkomplexe untersucht werden. Zum anderen wäre eine Synthese von leichter aktivierbaren Komplexen, wie Verbindungen mit methylierten Palladiumchloridzentrum, erfolgversprechend. Eine Aktivierung dieser Verbindungen könnte dann ohne Methylalumoxan erfolgen, die reduktive Zersetzung der Komplexe wäre ausgeschlossen. Die Aktivierung von methylierten Metallhalogenidkomplexen zu katalytisch aktiven, kationischen Alkylkomplexen wird üblicherweise durch eine einfache Halogenidabstraktion, beispielsweise mit Silbersalzen, erreicht.<sup>[137]</sup> Eine Vorstufe für methylierte Palladium(II)-Komplexe ist dabei (Cycloocta-1,5-dien)chloromethylpalladium(II), [(COD)PdMeCl].<sup>[138]</sup> Erste Untersuchungen mit [(COD)PdMeCl] und sekundären *N*-Acylamidinen (**2**) als Liganden wurden durchgeführt. Eine Beurteilung dieser Reaktion und ein abschließendes Fazit sind allerdings noch nicht möglich.

## D.4 Kupplungsreaktionen

### D.4.1 Die Heck-Kupplung

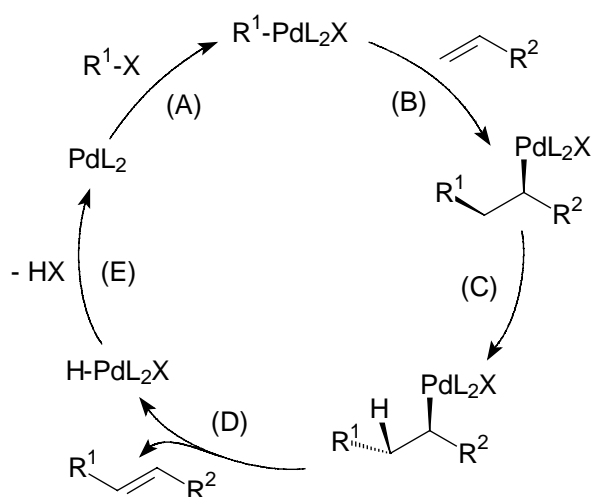
#### D.4.1.1 Literaturübersicht

Die Heck- oder auch Mizoroki-Heck-Kupplung wurde Anfang der siebziger Jahre des letzten Jahrhunderts zeitgleich von einer japanischen und einer amerikanischen Forschergruppe entdeckt.<sup>[139,140]</sup> Bei dieser Reaktion werden Aryl- oder Alkenylhalogenide mit Alkenen gekuppelt. Palladiumkomplexe katalysieren die Umsetzung. Die Heck-Reaktion besitzt ein

großes synthetisches Potential für die Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen, da eine Vielzahl von funktionellen Gruppen toleriert wird.<sup>[141]</sup> In den letzten Jahren wurde die Anwendungsbreite der *Heck*-Kupplung erheblich ausgeweitet. Einfache Kohlenwasserstoffe, aber auch neuartige Polymere und Farbstoffe oder Naturstoffe wurden synthetisiert.<sup>[142]</sup> Heute wird die *Heck*-Reaktion, die auch enantioselektiv durchgeführt werden kann, als eine der wichtigsten Reaktionen zur Knüpfung von C-C-Bindungen in der modernen organischen Synthese angesehen.<sup>[143]</sup>

Als Katalysatoren werden bei der *Heck*-Reaktion koordinativ ungesättigte 14-Elektronen Palladium(0)-Komplexe verwendet.<sup>[144,145]</sup> Der aktive Komplex wird oft *in situ* generiert und von schwachen Donor-Liganden, wie tertiären Phosphinen, stabilisiert. Ein häufig verwendeter einfacher Katalysator ist Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0). In gelöster Form steht dieser Komplex im Gleichgewicht mit Tris(triphenylphosphin)palladium(0) und freiem Triphenylphosphin. Die katalytisch aktive Spezies ist Bis(triphenylphosphin)palladium(0), das aus den Katalysatorvorstufen in einer endothermen Reaktion entsteht. Als Nebenprodukt bildet sich elementares Palladium, das von überschüssigem Phosphin in Lösung gehalten werden kann.<sup>[142]</sup>

Der Mechanismus der *Heck*-Reaktion wird oft als Kreisprozeß formuliert. Die Schlüsselschritte sind die Elementarreaktionen oxidative Addition, Insertion und reduktive Eliminierung. In Abbildung 75 ist ein Reaktionscyclus zur *Heck*-Kupplung gezeigt.



**Abbildung 75:** Mechanismus der *Heck*-Kupplung

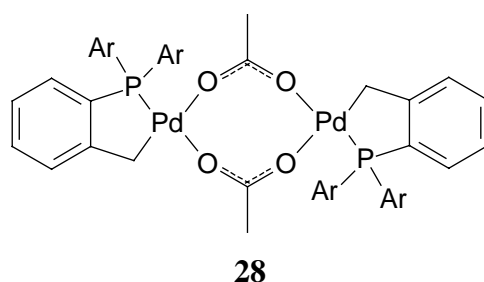


Der erste Schritt der Reaktionssequenz ist die oxidative Addition des Aryl- oder Alkenylhalogenids an den koordinativ ungesättigten Palladium(0)-Komplex (Schritt A). Im zweiten Schritt (B) erfolgt die Insertion in die Alkenkomponente. Es handelt sich dabei um eine *syn*-Insertion der  $\sigma$ -Aryl- bzw.  $\sigma$ -Alkenyl-Palladium-Bindung in die C=C-Doppelbindung des Alkens, für die ein viergliedriger Übergangszustand postuliert wird.<sup>[142]</sup> Ein  $\sigma$ -( $\beta$ -Aryl)- bzw.  $\sigma$ -( $\beta$ -Alkenyl)-Alkylpalladium-Komplex resultiert. Der dritte Schritt (C) des Katalysezyklus' ist eine interne Rotation um die ehemalige Alken-Doppelbindung. Die Rotation ist notwendig, damit mindestens ein  $\beta$ -Wasserstoffatom synperiplanar zur Halogen-Palladiumgruppe orientiert ist. Nach der internen Rotation kommt es zu einer  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung (Schritt D). Die Produkte dieser *syn*-Eliminierung sind das Alkenylaren (bzw. Alkenylalken) und ein Palladium-Halogenwasserstoff-Addukt. Die *syn*-Eliminierung verläuft reversibel, so daß bei der *Heck*-Reaktion im allgemeinen das thermodynamisch stabilere *E*-Alken gebildet wird. Im abschließenden Schritt (E) kommt es zur reduktiven Eliminierung von Halogenwasserstoff. Die Abspaltung des Halogenwasserstoffes wird von Hilfsbasen unterstützt. Als Ergebnis wird der katalytisch aktive Palladium(0)-Komplex zurückgebildet, der katalytische Zyklus ist geschlossen.

Der hier als Zyklus beschriebene Reaktionsverlauf ist ein vereinfachtes Modell. Der exakte Reaktionsmechanismus der *Heck*-Kupplung konnte bislang noch nicht geklärt werden. Insbesondere wurde der geschwindigkeitsbestimmende Schritt noch nicht zweifelsfrei identifiziert. In den meisten Hypothesen zum Reaktionsmechanismus wird allerdings der erste Reaktionsschritt, die oxidative Addition, als langsamste Elementarreaktion angesehen.<sup>[142]</sup>

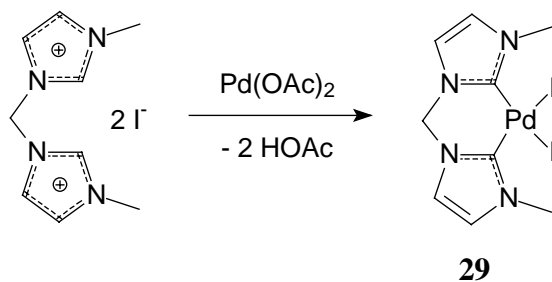
Neben Palladium(0)-Komplexen werden zur Katalyse von *Heck*-Kupplungen auch Palladium(II)-Verbindungen wie Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-chlorid oder Palladium(II)-acetat verwendet. Ein Vorteil der zweiwertigen Katalysatorvorstufen ist ihre erhöhte Stabilität gegenüber Feuchtigkeit und Luftsauerstoff. Die Palladium(II)-Komplexe werden im Reaktionsgemisch schnell zu aktiven Palladium(0)-Verbindungen reduziert. Als Reduktionsmittel fungieren das Lösungsmittel, das Alken oder im Überschuß zugegebene Phosphin-Liganden, die zum Phosphinoxid oxidiert werden.<sup>[146]</sup> In einigen Veröffentlichungen wird auch diskutiert, ob Palladium(II)-Komplexe die *Heck*-Reaktion ohne vorhergehende Reduktion katalysieren können.<sup>[82,141,147]</sup> Dabei wird ein katalytischer Zyklus über Pd(II)/Pd(IV)-Intermediate postuliert.

Eine Vielzahl von Arbeitsgruppen arbeitet weltweit an der Entwicklung neuer Katalysatoren für C-C-Kupplungsreaktionen wie die *Heck*-Reaktion. Eines der besten Resultate erreichte die Arbeitsgruppe *Herrmann*, die phosphinhaltige, cyclopalladierte Katalysatorsysteme einsetzt.<sup>[82]</sup> Die Autoren beschreiben den seinerzeit aktivsten Katalysator für die *Heck*-Kupplung. Mit dem cyclopalladierten Katalysator **28** lassen sich Umsatzzahlen (*Turnover Numbers*, TON) von bis zu  $2.0 \cdot 10^5$  bei quantitativen Ausbeuten erreichen.



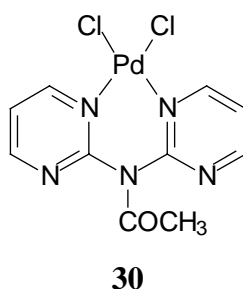
Eine noch höhere Aktivität konnten wenig später *Milstein et al.* mit einem cyclopalladierten Palladiumkomplex mit Imino-Donorgruppe erreichen.<sup>[148]</sup> Für die Kupplung von Iodbenzol und Methylacrylat wird eine Umsatzzahl von über  $1.4 \cdot 10^6$  angegeben.

Die Mehrzahl der Katalysatoren für *Heck*-Kupplungsreaktionen besitzt Liganden, die sich vom Triphenylphosphin ableiten. Ein prinzipieller Nachteil der phosphinhaltigen Liganden ist, daß sie oxidationsempfindlich sind und daher unter Luftausschluß eingesetzt werden müssen. Wichtiger noch ist, daß sich die Phosphor-Kohlenstoffbindung bei erhöhten Temperaturen zersetzt, weswegen höhere Phosphinkonzentrationen erforderlich werden und unselektive Nebenreaktionen möglich sind. Eine Alternative zu den Phosphinen sind *N*-heterocyclische Carbene.<sup>[149]</sup> Ein Beispiel aus der Arbeitsgruppe *Herrmann* ist die Palladium-Dicarben-Verbindung (**29**).<sup>[141]</sup> Die Kupplung von donorsubstituierten Bromarenen und Styrol führt bei Verwendung von **29** als Katalysator zu Ausbeuten von über 85 % und Umsatzzahlen von 200 bis 1000.



Nukleophile *N*-heterocyclische Carbene wurden auch von *Nolan et al.* als Alternativen für die üblichen Phosphinliganden untersucht. Die Palladiumkomplexe mit monomeren Imidazol-2-ylidenen als Liganden können Bromaromaten mit Butylacrylat kuppeln, quantitative Ausbeuten und Umsatzzahlen von etwa 200 werden erreicht.<sup>[150]</sup>

Einen zweizähligen Stickstoffdonor-Liganden verwenden *M. R. Buchmeiser et al.* zur Stabilisierung des Palladiumkatalysators.<sup>[151]</sup> Dazu wird Palladiumchlorid in Anwesenheit von Säure mit einem Bipyrimidyl-Liganden zum aktiven Komplex **30** umgesetzt.



Styrol und Ethylacrylat können unter Katalyse von **30** mit verschiedenen substituierten Bromarenen gekuppelt werden. Die Ausbeuten der Reaktionen liegen zwischen 65 und 98 %, Umsatzzahlen von bis zu 7000 werden erreicht. In einigen Fällen gelingt auch die Kupplung von Chlorarenen und Styrol.

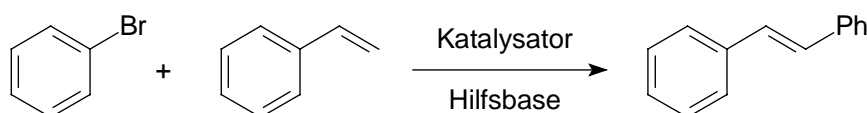
Die Kupplung von Chloraromaten ist deutlich schwieriger als die Reaktion mit Brom- oder Iodarenen. *M. T. Reetz et al.* untersuchten den Einfluß von quartären Phosphoniumsalzen als Promotoren für die *Heck*-Kupplung von reaktionsträgen Arylhalogeniden.<sup>[152]</sup> Generell wird eine Vielzahl von Reagentien, Additiven und Promotoren bei der *Heck*-Reaktion verwendet.<sup>[142]</sup> Nicht nur die Frage, ob Brom- oder Chloraromaten umgesetzt werden, auch die Wahl der Hilfsbase hat einen Einfluß auf Produktbildung und Ausbeuten. Ferner beeinflussen die Liganden des Palladiumkatalysators die Ausbeute und Selektivität der Reaktion. Eine Voraussage, welche Additive die Kupplungen speziell substituierter Alkene begünstigen und welche Reaktionsbedingungen für welchen Katalysatortypus am besten geeignet sind, ist sehr schwierig.

#### D.4.1.2 Ergebnisse zur Katalyse der *Heck*-Reaktion

In Studien zur Katalyse der *Heck*-Kupplungsreaktion wurden die Verbindungen **C1** und **C9** näher untersucht. Die Komplexe Bis(*N*-pivaloyl-*N'*-*n*-butylbenzamidin)palladium(II)-chlorid

(**C1**) und 2,4,6,8,8-Pentakis(dimethylamino)-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octetraen-palladium(II)-chlorid (**C9**) wurden als Katalysatoren eingesetzt. Die Verbindung **C1** ist ein Beispiel für einen *N*-Acylamidin-Palladiumkomplex. Die zweite Verbindung, **C9**, ist ein typischer Palladiumkomplex eines donorsubstituierten Oligonitrils.

Die *Heck*-Kupplungen wurden unter Standard-Reaktionsbedingungen durchgeführt, die in der Literatur beschrieben sind.<sup>[141,151]</sup> Zur Durchführung der Kupplungsreaktion wird eine Lösung aus Arylbromid und 1.0 bis 1.4 Äquivalenten Olefin im hochsiedenen Lösungsmittel Dimethylacetamid mit 1.2 Äquivalenten Hilfsbase und 2 bis 3 mol% Katalysator versetzt. Die Reaktionsmischung wird auf 75 bis 140 °C erwärmt. Regelmäßig werden Proben für die Gaschromatographie (GC) entnommen, um den Reaktionsverlauf zu verfolgen. Nach ein bis sieben Tagen wird die Reaktion abgebrochen. Die Produktausbeute wird per GC unter Verwendung eines internen Standards (Diethylenglykol-di-*n*-butylether) ermittelt.<sup>[82]</sup> Als einfache Mustersubstrate wurden Brombenzol und Styrol gewählt, das Reaktionsprodukt ist unsubstituiertes *trans*-Stilben (Abbildung 76).



**Abbildung 76:** Modellreaktion für die *Heck*-Kupplung

Phasentransferkatalysatoren können in Palladium-katalysierten Kupplungsreaktionen als Promotor wirken.<sup>[152,153]</sup> Der Einfluß von Tetra-*n*-butylammoniumbromid ( $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ ) und Tetraphenylphosphoniumchlorid ( $\text{Ph}_4\text{P}^+\text{Cl}^-$ ) auf die Ausbeute der Kupplungsreaktion wurde in mehreren Versuchen untersucht.

#### D.4.1.2.1 Aktivität von Komplex **C9** in der *Heck*-Reaktion

Der Komplex **C9** ist ein Palladium(II)-Komplex mit einem langkettigen Oligonitril. Ein Äquivalent des Oligocyanamids **18** koordiniert das Palladiumion über zwei Stickstoffzentren der Oligonitrilkette (vergleiche Kapitel C.2.2.3). Die Chloridionen sind *cis*-ständig an das Palladium(II)-ion gebunden. Der Metallkomplex **C9** ähnelt damit im weitesten Sinne dem von *Buchmeiser* beschriebenen Katalysator für die *Heck*-Kupplung (**30**), der einen zweizähligen Stickstoffdonor-Liganden (Bipyrimidyl) besitzt.<sup>[151]</sup>

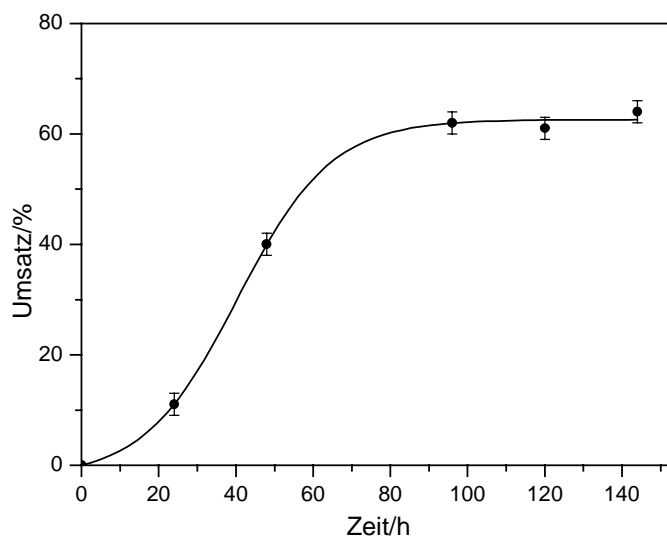
Die *Heck*-Reaktion wurde unter variierenden Reaktionsbedingungen bezüglich Substratkonzentrationen, Reaktionstemperatur und -zeiten durchgeführt. In Tabelle 9 sind die wichtigsten Versuche aufgeführt.

**Tabelle 9:** *Heck*-Reaktion mit Katalysator **C9**

Nr.	Katalysatorkonzentration	Äquivalente Olefin	Hilfsbase	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
1	3 mol%	1.0	Bu <sub>3</sub> N	140 °C, 2 d	5 %
2	3 mol%	1.0	Bu <sub>3</sub> N	75 °C, 5 d	< 1 %
3	3 mol%	1.0	Bu <sub>3</sub> N	100 °C, 5 d	18 %
<b>4</b>	<b>3 mol%</b>	<b>1.4</b>	<b>NaOAc</b>	<b>100 °C, 6 d</b>	<b>64 %</b>
5	2 mol%	1.4	NaOAc	100 °C, 5 d 1 mol% Ph <sub>4</sub> PCl	57 %
6	2 mol%	1.4	NaOAc	100 °C, 2 d 20 mol% Bu <sub>4</sub> NCl	39 %

Bei der Katalyse mit **C9** werden bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C Ausbeuten von bis zu 64 % und Umsatzzahlen von maximal 21 erreicht. Im Verlauf der Reaktion kommt es zur Bildung von unlöslichem, elementarem Palladium, was sich durch eine dunkle Verfärbung und Trübung der Reaktionsmischung erkennen läßt. Die Zugabe von Phasentransferkatalysatoren erhöht die Ausbeute nicht. Bei niedrigeren Reaktionstemperaturen (75 °C) wird kein Kupplungsprodukt gebildet. Die *Heck*-Reaktion unter Katalyse von **C9** verläuft erst ab einer höheren Reaktionstemperatur zufriedenstellend. In der Literatur werden für *Heck*-Kupplungen zumeist hohe Reaktionstemperaturen beschrieben. Die Umsetzungen werden überwiegend bei Temperaturen deutlich oberhalb von 100 °C in hochsiedenden Lösungsmitteln durchgeführt.<sup>[142]</sup> Ein Problem bei der Verwendung des Oligonitrilkomplexes **C9** ist allerdings, daß die Verbindung nur bis etwa 120 °C stabil ist. Der Feststoff **C9** besitzt eine Zersetzungstemperatur von 131 °C. Wenn die Kupplungsreaktion bei höheren Temperaturen durchgeführt wird, kommt es zur irreversiblen Zerstörung des Katalysators. Die bei 140 °C durchgeführte *Heck*-Kupplung führte folglich nur zu Ausbeuten von etwa 5 %.

Bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C wird der maximale Umsatz erst nach einer längeren Zeitspanne erreicht. Es ist davon auszugehen, daß eine Temperatur von 100 °C für eine effiziente Umsetzung der Edukte zu gering ist. Abbildung 77 zeigt den zeitlichen Verlauf der von **C9** katalysierten *Heck*-Reaktion.



**Abbildung 77:** Zeitlicher Verlauf der Produktbildung bei der *Heck*-Reaktion von Brombenzol und Styrol bei 100 °C, katalysiert von 3 mol% **C9**, Hilfsbase Natriumacetat

2,4,6,8,8-Pentakis(dimethylamino)-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octetraen-palladium(II)-chlorid (**C9**) katalysiert die *Heck*-Kupplung von Brombenzol und Styrol, die thermische Stabilität der Verbindung ist allerdings gering. Der zweite für *Heck*-Reaktionen eingesetzte Palladiumkomplex, der *N*-Acylamidin-Komplex **C1**, ist hingegen auch bei Temperaturen von über 200 °C stabil. Die Anwendung von **C1** bei der Katalyse von *Heck*-Reaktionen wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

#### D.4.1.2.2 Aktivität von Komplex **C1** in der *Heck*-Reaktion

In den Studien zur Katalyse der *Heck*-Reaktion wurde als weiteres Katalysatorsystem der Komplex **C1** eingesetzt. Die Verbindung **C1** besteht aus zwei Äquivalenten sekundären *N*-Acylamidins (**2**) als Liganden und Palladium(II)-chlorid (siehe C.2.1.3). Für einen Katalysator von Kupplungsreaktionen besitzt er eine sehr ungewöhnliche Struktur bestehend aus dem Palladium(II)-zentrum und zwei monodentaten Stickstoffdonor-Liganden, die *trans* angeordnet sind.

Die *Heck*-Kupplung wurde bei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen, Reaktionstemperaturen und teilweise unter Zusatz von Promotoren durchgeführt. Als Substrate wurden Brombenzol und Styrol verwendet. Einen Überblick über mehrere Katalyseansätze gibt Tabelle 10.

**Tabelle 10:** Heck-Reaktion mit Katalysator **C1**

Nr.	Katalysator-konzentration	Äquivalente Olefin	Hilfsbase	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
1	2 mol%	1.4	Bu <sub>3</sub> N	140 °C, 6 d	9 %
2	2 mol%	1.0	Bu <sub>3</sub> N	100 °C, 7 d	12 %
3	2 mol%	1.4	NaOAc	100 °C, 5 d	< 1 %
<b>4</b>	<b>2 mol%</b>	<b>1.4</b>	<b>NaOAc</b>	<b>140 °C, 2 d</b>	<b>87 %</b>
5	2 mol%	1.4	NaOAc	140 °C, 2 d 1 mol% Ph <sub>4</sub> PCl	73 %
6	2 mol%	1.4	NaOAc	140 °C, 2 d 20 mol% Bu <sub>4</sub> NCl	81 %

Die Verbindung Bis(*N*-pivaloyl-*N'*-*n*-butylbenzamidin)palladium(II)-chlorid (**C1**) kann die Umsetzung von Brombenzol und Styrol zu Stilben zu katalysieren. Die höchste Ausbeute ergibt sich bei der Katalyse mit **C1** bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C unter Verwendung der Hilfsbase Natriumacetat. Die Ausbeute beträgt 87 % nach einer Reaktionszeit von 48 Stunden. Die Umsatzzahlen in der von **C1** katalysierten Heck-Reaktion liegen zwischen 10 und maximal 45. Mit der Zugabe von Promotoren wie dem Phasentransferkatalysator Tetra-*n*-butylammoniumbromid konnten die Reaktionsgeschwindigkeiten und Umsätze nicht erhöht werden. Auch bei der Katalyse mit **C1** wird im Verlauf der Reaktion unlösliches, elementares Palladium gebildet. Nach kurzer Reaktionsdauer trübt sich die Reaktionsmischung und verfärbt sich dunkel.

Die hohe thermische Stabilität von **C1** prädestiniert den *N*-Acylamidin-Palladiumkomplex für eine Katalyse unter erhöhten Temperaturen. Die bei niedrigeren Reaktionstemperaturen von 100 °C durchgeführte Kupplungsreaktionen führten zu kleineren Umsätzen (12 %). Die Ausbeuten und Umsatzzahlen, die sich mit dem Katalysatorsystem **C1** erzielen lassen, sind insgesamt besser als die mit dem Oligonitril-Palladiumkomplex **C9** erreichten Werte. Im Vergleich zu literaturbekannten Katalysatorsystemen sind die Umsatzzahlen allerdings nur moderat.

Prinzipiell konnte gezeigt werden, daß Oligonitril- und *N*-Acylamidin-Palladiumkomplexe C-C-Kupplungen unter den Bedingungen der Heck-Reaktion katalysieren. Durch eine weitergehende Optimierung einerseits der Katalysatorstruktur und andererseits der Reaktionsbedingungen sollte eine weitere Steigerung von Ausbeuten und Umsatzzahlen möglich sein.

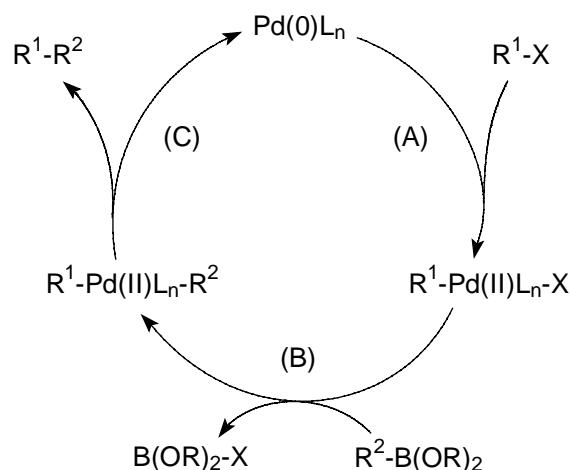
## D.4.2 Die *Suzuki*-Kupplung

### D.4.2.1 Literaturübersicht

Die *Suzuki-Miyaura*- oder kurz *Suzuki*-Kreuzkupplung ist, wie die *Heck*-Reaktion, eine wichtige Reaktion zur Bildung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen.<sup>[154]</sup> Die *Suzuki*-Reaktion stellt eine moderne Variante dar, um aromatische Verbindungen zu Biarylen zu verknüpfen.<sup>[142]</sup> Substituierte Biphenyle sind zentrale Bestandteile von Feinchemikalien in verschiedenen Anwendungsbereichen. Insbesondere Pharmazeutika und Herbizide mit Biarylstrukturen sind von allgemeinem Interesse.<sup>[155]</sup> Biaryle werden aber auch als chirale Liganden in der Katalyse, als Flüssigkristalle oder organische Leiter verwendet.<sup>[156]</sup> Die *Suzuki*-Reaktion ist mittlerweile die gängigste Methode zur Knüpfung der zentralen Aryl-Aryl-Bindung.<sup>[157]</sup> Sie hat gegenüber alternativen Verfahren den Vorteil, daß keine stöchiometrischen Mengen an Schwermetallen eingesetzt werden müssen. Die Kreuzkupplung wird von Metallen katalysiert und verläuft zwischen Arylboronsäuren und Arylhaliden oder -triflaten. Palladiumkomplexe haben sich generell als effizienteste Katalysatoren der *Suzuki*-Kupplung erwiesen.<sup>[158]</sup> Die ersten *Suzuki*-Kupplungen wurden von *Miyaura et al.* mit 3 mol% Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) als Katalysator im Lösungsmittel Benzol durchgeführt. Als Katalysatoren werden oft zweiwertige Palladiumverbindungen wie Bis(triphenylphosphin)palladium(II)-chlorid oder eine Mischung aus Palladium(II)-acetat und Triphenylphosphin verwendet. Die zweiwertigen Palladiumverbindungen werden im Reaktionsgemisch schnell zu den aktiven Palladium(0)-Spezies reduziert.<sup>[159,160]</sup>

Um eine katalytisch aktive Spezies für die *Suzuki*-Reaktion zu erhalten, muß *in situ* ein koordinativ ungesättigter Palladium(0)-Komplex entstehen. Dazu wird aus dem Katalysatorvorläufer ein Ligand – z. B. Phosphin – abgespalten. Ein allgemeiner Katalysezyklus zur *Suzuki*-Reaktion ist in Abbildung 78 gezeigt.<sup>[142]</sup>





**Abbildung 78:** Mechanismus der *Suzuki*-Reaktion

Der erste Schritt (A) im Reaktionszyklus ist die oxidative Addition eines Aryl-, Benzyl-, Allyl-, 1-Alkynyl oder 1-Alkenylhalogenids an den koordinativ ungesättigten Palladium(0)-Komplex. Das Additionsprodukt ist ein *trans*- $\sigma$ -Palladium(II)-Komplex. Die Folgereaktionen laufen für Alkenylhalogenide unter Retention, für Allyl- und Benzylhalogenide unter Inversion der Konfiguration ab. Die Alkylhalogenide sollten kein  $\beta$ -Wasserstoffatom besitzen, da die oxidative Addition ansonsten sehr langsam verläuft und eine  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung als Konkurrenzreaktion auftreten kann. Wie bei der *Heck*-Reaktion wird die oxidative Addition als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angesehen. Die oxidative Addition verläuft mit Iodalkenen schneller als mit Bromalkenen. Eine nur geringe Reaktivität zeigen Chlorverbindungen. Elektronenziehende Gruppen am Alkenylhalogenid bzw. Arylhalogenid beschleunigen die oxidative Addition. So reagiert beispielsweise 4-Bromacetophenon deutlich schneller als Brombenzol.

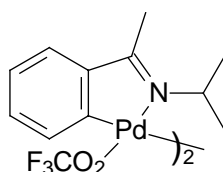
Der zweite Schritt (B) im Reaktionszyklus ist die Transmetallierungsreaktion. Ein organischer Rest wird von der Organoborkomponente auf den  $\sigma$ -Palladium(II)-Komplex übertragen. Aus dem Palladiumkomplex wird im gleichen Schritt das Halogenid abgespalten. Über den genauen Mechanismus der Transmetallierung ist relativ wenig bekannt. Der prinzipielle Ablauf der Transmetallierungsreaktion hängt stark von der Organometallverbindung und den Reaktionsbedingungen ab. Die Mechanismen der oxidativen Addition und reductiven Eliminierung sind hingegen bei allen Kreuzkupplungsreaktionen prinzipiell ähnlich und daher intensiv untersucht und gut verstanden.

Der abschließende Schritt (C) der Reaktionssequenz ist die reduktive Eliminierung des Kupplungsproduktes. Die Produkte der Eliminierung sind einerseits eine Biaryl-, Arylalkyl- bzw. Bialkyl-Verbindung, andererseits wird der aktive Palladium(0)-Komplex zurückgebildet. Die Abspaltung des Produktes verläuft als *syn*-Eliminierung. Palladium(II)-Komplexe mit *cis*-ständig angeordneten organischen Liganden reagieren unmittelbar. Sind die Kupplungspartner *trans*-ständig an das Metallzentrum gebunden, muß zunächst eine Isomerisierung zur *cis*-Verbindung erfolgen. Allgemein gilt, daß Diaryl-Palladium(II)-Verbindungen schneller reagieren als (Alkyl)aryl-Palladiumkomplexe. Am wenigsten reaktiv sind Dialkyl-Palladiumkomplexe. Daraus läßt sich schließen, daß sich über  $\pi$ -Orbitale der Arylgruppen eine positive Wechselwirkung mit dem Kupplungspartner ausbilden kann und so die Bildung der neuen C-C-Bindung erleichtert wird.

Aktuelle Forschungen zur *Suzuki*-Reaktion befassen sich mit der Entwicklung neuer Katalysatorsysteme. Der vielfach bei *Suzuki*-Kreuzkupplungen eingesetzte Katalysator Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) besitzt eine Reihe von Nachteilen. Der Komplex ist licht- und luftempfindlich, und aufgrund seiner begrenzten Reaktivität sind hohe Katalysatormengen von 1 bis 10 mol% notwendig. Für Verfahren im industriellen Maßstab ergäben sich daraus sehr hohe Kosten, zumal die Katalysatorrückgewinnung schwierig ist. Das Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) ist ferner nur sehr bedingt geeignet, um die preisgünstigen, aber reaktionsträgen Chlorarene zu kuppeln.<sup>[161]</sup> Die Ziele der Forschung sind somit die Entwicklung von Katalysatoren mit hoher Aktivität und recyclebare Katalysatorsysteme. Die aktivsten Katalysatoren sind zumeist aus elektronenreichen Liganden und Palladium(II)-salzen aufgebaut. Sterisch gehinderte, basische Liganden wie Tri-*tert*-butylphosphin, Dialkylarylphosphine oder *N*-heterocyclische Carbene werden eingesetzt. Cyclometallierte Palladiumkomplexe zeigen ebenfalls hohe Reaktivitäten. So wird der im Kapitel zur *Heck*-Reaktion (D.4.1) vorgestellte, cyclopalladierte, phosphinhaltige Katalysator **28** von *W. A. Herrmann et al.* auch für die *Suzuki*-Kupplung verwendet.<sup>[83]</sup> Das Katalysatorsystem besitzt eine große Aktivität. Die Autoren berichten von guten, wenn auch nicht quantitativen Ausbeuten bei der Kupplung von Brombenzol mit einem 1.5-fachen Überschuß von Boronsäure bei hohen Reaktionstemperaturen von 130 °C. Die Umsatzzahlen betragen zwischen 2000 und 8000. Maximale Umsatzzahlen bis zu 74000 werden bei der Kupplung von mit elektronenziehenden Gruppen stark aktivierten Bromaromaten erreicht. Von den Autoren

wird positiv hervorgehoben, daß bei der Reaktion kein *Arylscrambling* auftritt, also keine unselektive Arylübertragung vom Liganden des Katalysators auf das Reaktionsprodukt erfolgt. Ein Aryl-Aryl-Austausch zwischen Palladiumzentrum und Phosphinliganden wird besonders bei Verwendung von Triphenylphosphin-Liganden und höheren Katalysatorkonzentrationen beobachtet.<sup>[162]</sup>

D. Milstein berichtet über einen weiteren, katalytisch aktiven, cyclopalladierten Palladium(II)-Komplex.<sup>[163]</sup> Die Verbindung **31** ist mit einer iminischen Donorgruppe anstelle einer Phosphingruppe substituiert.

**31**

Bei der von **31** katalysierten *Suzuki*-Kupplung werden sehr große Umsatzzahlen erreicht. Die Kupplung von Brombenzol mit Phenylboronsäure zu Biphenyl gelingt in Ausbeuten von 66 % bei Verwendung von 1.5 Äquivalenten der Boronsäure, bzw. 90 % bei Einsatz von 2.0 Äquivalenten Phenylboronsäure. Die Reaktionen werden bei 130 °C durchgeführt. Als Umsatzzahl ergibt sich 132000 bzw. 180000. Für die Kupplung von stark aktivierten Arylbromiden werden sogar Umsatzzahlen von bis zu 840000 erreicht.

Ein vergleichbar aufgebauter cyclopalladierter Katalysator wurde auch von *Nájera et al.* entwickelt.<sup>[164]</sup> Im Unterschied zu **31** besitzt der Palladiumkomplex anstelle der Isopropylgruppe eine Hydroxyfunktion, der Ligand läßt sich von einem Oxim ableiten. Mit dem Katalysator werden hohe Umsatzzahlen von bis zu 500000 bei der Kupplung von aktivierten Arylbromiden bei sehr hohen Temperaturen (160 °C) erreicht. Die Autoren berichten bei der Kupplung des 4-Bromactophenons mit Phenylboronsäure von Umsatzfrequenzen (*Turnover Frequencies*, TOF, Umsatz pro Zeiteinheit) von bis zu 198000 pro Stunde. Die Kupplung nicht-aktivierter Arylbromide gelingt bei Einsatz von 1.5 Äquivalenten Benzolboronsäure mit hohen Ausbeuten und Umsatzzahlen von annähernd 10000.

In der Literatur sind mehrere Beispiele für aktive Katalysatoren der *Suzuki*-Reaktion beschrieben, die *N*-heterocyclischen Carbenliganden besitzen. Eine Vielzahl von Palladium-Carben-Komplexen ist von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht worden.<sup>[149]</sup>

Beispielsweise wird der von *Herrmann et al.* dargestellte Komplex **29** mit Carbenliganden (vergleiche D.4.1.1) auch für die *Suzuki*-Kupplung verwendet.<sup>[141]</sup> Verbindung **29** wird dabei in relativ hoher Konzentration von 0.5 mol% eingesetzt. Mit einem ähnlich aufgebauten, aber sterisch deutlich anspruchsvolleren adamantylsubstituierten Carbenliganden kann die *Suzuki*-Kupplung von Chlorarenen erreicht werden.<sup>[165]</sup> Allerdings sind hohe Katalysatorkonzentrationen von 3.0 mol% erforderlich. *Nolan et al.* verwenden ebenfalls nukleophile *N*-heterocyclische Carbene als Alternative für die üblichen Phosphinliganden.<sup>[166]</sup> Mit den Palladium-Carben-Komplexen kann wiederum die Kupplung von Chloraromaten katalysiert werden, allerdings werden ebenfalls 3.0 mol% Katalysator benötigt, um gute bis quantitative Ausbeuten zu erreichen. Die Kupplung von Chlorarenen wurde auch von *Li, Guram, Hartwig, Buchwald* und *Fu* untersucht.<sup>[167]</sup> Es zeigt sich, daß für die Kupplung der reaktionsträgen Chloraromaten zu Biphenylen zumeist hohe Katalysatorkonzentrationen benötigt werden, was den ökonomischen Vorteil der Chlorarene aufwiegen kann.<sup>[157]</sup> Die teureren Bromaromaten sind wesentlich leichter unter den Bedingungen der *Suzuki*-Reaktion umzusetzen.

Obwohl weltweit sehr intensiv an neuartigen, katalytisch aktiven Palladiumkomplexen geforscht wird, werden fast ausschließlich Katalysatorsysteme mit Phosphin- oder Carbenliganden beschrieben. Katalysatoren mit neutralen Stickstoff-Liganden sind hingegen nahezu unbekannt. Die wenigen Beispiele, bei denen Palladiumkomplexe mit Stickstoff-Liganden verwendet werden, sind jüngerer Datums. *Nolan et al.* setzen 1,4-Diazabutadiene als Katalysatorliganden ein, die *in situ* mit Palladiumacetat umgesetzt werden.<sup>[168]</sup> In der *Suzuki*-Reaktion werden nahezu quantitative Umsätze mit verschiedenen substituierten Arylbromiden erreicht – allerdings bei hohen Katalysatorkonzentrationen von 3 mol%. Die Kupplung von aktivierten Chlorarenen gelingt nur im Ausnahmefall. Anionische Stickstoff-Liganden werden von *Gade et al.* für die *Suzuki*-Kupplung verwendet.<sup>[169]</sup> Als Katalysator wird ein dimerer Palladium(II)-chlorid-Komplex mit tridentaten, deprotonierten Bis(oxazoliny)pyrrol-Liganden verwendet. Der zweikernige Katalysator erreicht in geringen Konzentrationen von unter 0.05 mol% eine hohe Aktivität bei der Kupplung von Brombenzol zu Biphenyl, die Umsatzzahl beträgt 9700. Die Kupplung des stark aktivierten Edukts 4-Bromacetophenon gelingt sogar mit Umsatzzahlen von bis zu 82000.

Recyclebare Katalysatorsysteme sind ein anderer Aspekt der aktuellen Katalysatorforschung. Eine Veröffentlichung aus dem Jahr 2001 beschreibt die Anwendung eines Palladium(II)-

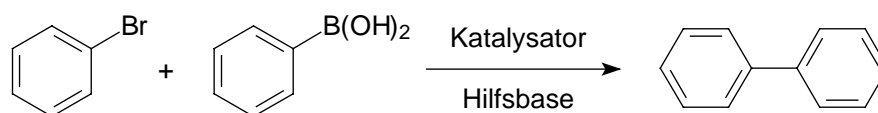
Komplexes für eine heterogene Katalyse der *Suzuki*-Kreuzkupplung. *M. R. Buchmeiser et al.* verwenden einen an ein Polymer gebundenen Bipyrimidyl-Liganden und Palladiumchlorid zur Synthese des Katalysators.<sup>[151]</sup> Bromaryle und Benzolboronsäure werden damit in moderaten Ausbeuten zu Biphenylen umgesetzt. Die erreichten Umsatzzahlen betragen bis zu 7000. *T. J. Colacot et al.* verwenden moderne *High-Throughput Screening*-Methoden, um die Reaktionsbedingungen für festphasengebundene, phosphinhaltige Katalysatoren zu optimieren.<sup>[170]</sup> Das Ergebnis der Untersuchungen ist, daß die polymer-gebundenen Palladium(II)-Phosphinkomplexe eine besonders gute Aktivität in einem Lösungsmittelsystem aus Ethanol und Wasser zeigen. Einen auf Kieselgel fixierten, cyclopalladierten Katalysator mit iminischer Donorgruppe verwenden *R. B. Bedford et al.*<sup>[84]</sup> Das katalytisch aktive Zentrum ähnelt dem von *Milstein* beschriebenen Komplex **31**.<sup>[163]</sup> Die Aktivität des Katalysators ist ähnlich gut wie die des nicht immobilisierten Katalysators **31**. Dennoch wird das eigentliche Ziel, einen recyclebaren Katalysator zu generieren, verfehlt. Die Stabilität des Katalysators gegenüber der Reduktion zu unlöslichem Palladium(0) ist zu gering.

Die überwiegende Mehrheit der in der Literatur beschriebenen Katalysatorsysteme für die *Suzuki*- aber auch für die *Heck*-Reaktion basiert auf phosphinhaltigen Ligandensystemen.<sup>[142]</sup> Einfach aufgebaute oxidations-, temperatur- und lichtstabile und trotzdem hochaktive Katalysatoren wurden in der Literatur bislang noch nicht beschrieben.

#### D.4.2.2 Ergebnisse zur Katalyse der *Suzuki*-Reaktion

Die Katalyse der *Suzuki*-Kreuzkupplung wurde als mögliche Anwendung für die im Rahmen dieser Dissertation synthetisierten Palladium(II)-Komplexe untersucht. Alle *N*-Acylamidin-Komplexe und mehrere Oligonitril-Palladiumkomplexe wurden als Katalysatoren für die *Suzuki*-Reaktion getestet. Bei den Untersuchungen wurde der Schwerpunkt auf zwei Verbindungen gelegt, Bis(*N*-pivaloyl-*N'*-*n*-butylbenzamidin)palladium(II)-chlorid (**C1**) und 2,4,6,8,8-Pentakis(dimethylamino)-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octetraen-palladium(II)-chlorid (**C9**). Verbindung **C1** ist ein Beispiel für eine Koordinationsverbindung aus sekundärem *N*-Acylamidin (**2**) und Palladium(II)-chlorid. Komplex **C9** ist eine typische Oligonitril-Palladium(II)-Verbindung. Die mit den zwei Musterkomplexen ermittelten Ergebnisse lassen sich auf die anderen synthetisierten *N*-Acylamidin-Palladium- bzw. Oligonitril-Palladiumkomplexe übertragen, was anhand mehrerer Vergleichsreaktionen nachgewiesen wurde (D.4.2.2.3).

Als einfache Standardreaktion wurde die Kupplung von Brombenzol und Benzolboronsäure (Dihydroxyphenylboran) untersucht (Abbildung 79). Die typischen Reaktionsbedingungen wurden an Studien zur *Suzuki*-Reaktion angelehnt, die der aktuellen Literatur entnommen wurden.<sup>[141,142,151]</sup>



**Abbildung 79:** Modellreaktion für die *Suzuki*-Kupplung

Zur Durchführung der *Suzuki*-Kreuzkupplung wurde ein Gemisch aus Brombenzol und 1.2 Äquivalenten Benzolboronsäure in Toluol mit 2.0 Äquivalenten Hilfsbase und dem Katalysator versetzt. Die Reaktionen wurden zumeist bei 85 bis 110 °C durchgeführt. Um den Reaktionsverlauf zu überwachen, wurden regelmäßig Proben für die Gaschromatographie (GC) entnommen. Nach einer bis 72 Stunden wurden die Reaktionen abgebrochen. Die Produktausbeuten wurden per GC unter Verwendung des internen Standards Diethylenglykoldi-*n*-butylether ermittelt.<sup>[82]</sup> Das Produkt der Umsetzungen ist unsubstituiertes Biphenyl.

Die gewählten Reaktionsbedingungen sind vergleichsweise moderat. Brombenzol ist ein relativ unreaktives Arylbromid, es gilt als nicht-aktiviertes Edukt für die *Suzuki*-Reaktion.<sup>[163]</sup> Die Kupplungsreaktionen wurde in Toluol und nicht im hochsiedenden *o*-Xylol oder Dimethylformamid durchgeführt. Für die Reaktionen wurden Lösungsmittel üblicher Laborqualität verwendet, die Umsetzungen erfolgten ohne Schutzgasatmosphäre. Die Benzolboronsäure wurde nur im leichten Überschuß (1.2 Äquivalente) eingesetzt. Die Umsetzung von größeren Überschüssen an Boronsäure ist kostspielig und für großtechnische Verfahren unrealistisch. Mit dem Einsatz von 1.5 oder gar 2.0 Äquivalenten Boronsäure können allerdings die Ausbeuten und Umsatzzahlen teilweise deutlich erhöht werden.<sup>[163]</sup>

Die moderaten Reaktionsbedingungen sollen gewährleisten, daß sich die Ergebnisse auf viele andere Substrate übertragen lassen, ohne daß größere Ausbeute- oder Aktivitätseinbußen zu erwarten sind.

#### D.4.2.2.1 Aktivität von Komplex C9 in der *Suzuki*-Reaktion

Der Oligonitril-Palladium(II)-Komplex **C9** wurde als Katalysator für die *Suzuki*-Reaktion untersucht. Der Komplex **C9** wurde dazu in Konzentrationen von 0.01 bis 1.0 mol% bei

Reaktionstemperaturen von 85 bis 110 °C eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 aufgeführt.

**Tabelle 11:** *Suzuki*-Reaktion von Brombenzol mit Benzolboronsäure unter Katalyse von **C9**

Nr.	Katalysator-konzentration	Hilfsbase	Reaktionsbedingungen*	Ausbeute	TON**
1	1.0 mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	85 °C, 24 h	96 %	96
2	0.5 mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	85 °C, 6 h	95 %	190
3	0.1 mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	85 °C, 5 h	90 %	900
4	0.1 mol%	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	85 °C, 24 h	62 %	620
5	0.01 mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	85 °C, 24 h	45 %	4500
<b>6</b>	<b>0.01 mol%</b>	<b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	<b>110 °C, 24 h</b>	<b>92 %</b>	<b>9200</b>

\*) Kupplung von 1.0 Äquivalenten Brombenzol und 1.2 Äquivalenten Benzolboronsäure, Verwendung von 2.0 Äquivalenten Hilfsbase;

\*\*\*) Umsatzzahl (TON) = mol (Produkt) / mol (Katalysator)

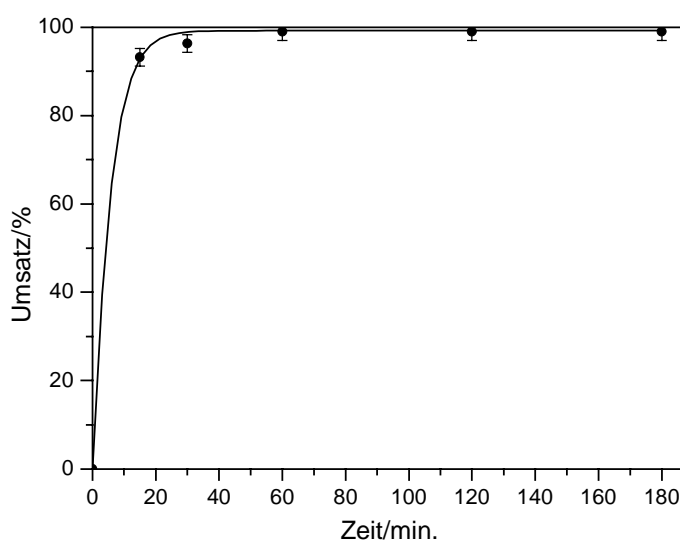
**C9** besitzt eine gute Aktivität für die *Suzuki*-Kupplung von Brombenzol und Benzolboronsäure. Bei Verwendung von 0.5 mol% **C9** und Reaktionstemperaturen von 85 °C werden nach wenigen Stunden Reaktionszeit Ausbeuten von 95 % erreicht. Geringere Katalysatorkonzentrationen von 0.1 mol% ermöglichen Umsätze von bis zu 90 %. Bei noch kleineren Katalysatorkonzentrationen sinkt die erreichte Ausbeute auf unter 50 %. Durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 110 °C und längere Reaktionszeiten lassen sich dennoch Ausbeuten von 92 % erreichen, was einer Umsatzzahl von 9200 entspricht.

Als Hilfsbase wurde bei den Reaktionen überwiegend Kaliumcarbonat eingesetzt. Die Verwendung der – ungleich teureren – Hilfsbase Caesiumcarbonat brachte keine Ausbeuteerhöhung (Zeilen 3 und 4 in Tabelle 11).

Die Aktivität des Oligonitril-Palladiumkomplexes **C9** ist auch bei kleinen Katalysatorkonzentrationen groß, und Umsatzzahlen von annähernd 10000 lassen sich erreichen. Allerdings sind die Umsätze auch bei größeren Konzentrationen an Katalysator nicht quantitativ. Eine Ursache könnte die Bildung von ungelöstem und katalytisch inaktiven Palladiummetall sein. Bereits nach kurzen Reaktionszeiten tritt durchweg eine dunkle Trübung der Reaktionsmischung auf, was auf die reduktive Zersetzung des Metallkomplexes und Fällung von elementarem Palladium hindeutet.

#### D.4.2.2.2 Aktivität von Komplex **C1** in der *Suzuki*-Reaktion

Der *N*-Acylamidin-Palladiumkomplex **C1**, Bis(*N*-pivaloyl-*N'*-*n*-butylbenzamidin)palladium(II)-chlorid, wurde ebenfalls als Katalysator für die *Suzuki*-Kreuzkupplung untersucht. Es zeigte sich, daß **C1** ein exzellenter Katalysator der Reaktion ist. Die Kupplung von Brombenzol und Benzolboronsäure zu Biphenyl verläuft unter Katalyse von **C1** fast durchweg mit quantitativen Ausbeuten. Geringe Katalysatorkonzentrationen von deutlich weniger als 0.5 mol% sind ausreichend, um innerhalb kürzester Zeit einen vollständigen Umsatz zu erreichen. Ein Beispiel für den zeitlichen Verlauf der Produktbildung ist in Abbildung 80 gezeigt.



**Abbildung 80:** Zeitlicher Verlauf der Produktbildung bei der *Suzuki*-Reaktion von Brombenzol und Benzolboronsäure, katalysiert von 0.4 mol% **C1**

Bei Verwendung von 0.4 mol% **C1** als Katalysator werden bereits nach 15 Minuten Umsätze von über 90 % erreicht, nach weniger als einer Stunde ist die Reaktion mit einer quantitativen Ausbeute abgeschlossen. In Tabelle 12 sind weitere Versuche zur Kupplung von Brombenzol und Benzolboronsäure unter Katalyse von **C1** aufgelistet.



**Tabelle 12:** Suzuki-Reaktion von Brombenzol mit Benzolboronsäure unter Katalyse von **C1**

Nr.	Katalysator-konzentration	Hilfsbase	Reaktionsbedingungen*	Ausbeute	TON**
1	0.4 mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	85 °C, 1 h	> 99 %	250
2	0.5 mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	50 °C, 48 h	86 %	172
3	0.1 mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	85 °C, 3 h	87 %	870
4	0.1 mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	85 °C, 24 h	92 %	920
5	0.01 mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	85 °C, 72 h	41 %	4100
6	0.01 mol%	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	85 °C, 48 h	35 %	3500
7	0.01 mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	110 °C, 24 h	94 %	9400
8	0.0017 mol%	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	110 °C, 4 h	97 %	58000
<b>9</b>	<b>4.5·10<sup>-4</sup> mol%</b>	<b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	<b>110 °C, 3 h</b>	<b>98 %</b>	<b>218000</b>

\*) Kupplung von 1.0 Äquivalenten Brombenzol und 1.2 Äquivalenten Benzolboronsäure, Verwendung von 2.0 Äquivalenten Hilfsbase;

\*\*) Umsatzzahl (TON) = mol (Produkt) / mol (Katalysator)

Der *N*-Acylamidin-Palladiumkomplex **C1** besitzt eine außerordentlich hohe Aktivität für die Katalyse der *Suzuki*-Kreuzkupplung. Bei annähernd quantitativen Umsätzen werden sehr große Umsatzzahlen von über 200000 erreicht. Höchstwahrscheinlich können sogar noch deutlich größere Umsatzzahlen bei der Kupplung von Brombenzol und Benzolboronsäure unter Katalyse von **C1** erreicht werden. Allerdings wurden keine weiteren Versuche mit kleineren Katalysatorkonzentrationen als 4.5·10<sup>-4</sup> mol% durchgeführt, da sich dies – wenn der Katalysator in ungelöster Form zur Reaktionsmischung zugefügt wird – nur mit sehr großen Ansätzen und einem hohem Chemikalienverbrauch hätte realisieren lassen.

In Tabelle 12 ist der Einfluß verschiedener Reaktionsparameter auf die Produktbildung erkennbar. So lassen sich mit der Hilfsbase Kaliumcarbonat bessere Ausbeuten erreichen als mit Caesiumcarbonat (Zeilen 5 und 6 in Tabelle 12). Eine erhöhte Reaktionstemperatur ist für die hohe Katalysatoraktivität ebenfalls sehr wichtig. Erst die Reaktion in siedendem Toluol ermöglichte nahezu quantitative Ausbeuten auch bei Katalysatorkonzentrationen von weniger als 0.01 mol% (Zeilen 7 bis 9 in der Tabelle). Deutlich erkennbar ist, daß die Ausbeute bei einer weiteren Verringerung der Katalysatorkonzentration nicht sinkt, sondern im Gegenteil ansteigt. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß diese Umsetzungen mit jeweils 0.7 mg (0.001 mol) **C1** als Katalysator und unterschiedlichen Eduktkonzentrationen durchgeführt

wurden. Die Kupplungsreaktion scheint in den konzentrierteren Lösungen der Kupplungspartner besser abzulaufen als bei der relativ verdünnten Reaktionsmischung.

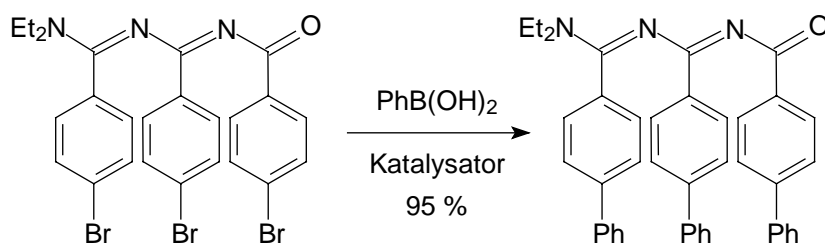
Bei der Katalyse mit **C1** ist – neben der hohen Umsatzzahl – die Umsatzfrequenz (TOF) extrem hoch. Bereits nach einer Stunde Reaktionszeit wird bei Katalyse mit  $4.5 \cdot 10^{-4}$  mol% **C1** ein Umsatz von 93 % erreicht, was einer *Turnover*-Frequenz von 206000 pro Stunde entspricht. **C1** ist damit das effektivste aller bisher beschriebenen Katalysatorsysteme für die *Suzuki*-Kupplung von Bromaromaten.

Eine interessante Tatsache ist, daß Verbindung **C1** im Lösungsmittel Toluol schwerlöslich ist. Bei der Durchführung der Kupplungsreaktion lösen sich die gelben Kristalle des Katalysators erst nach einigen Minuten und bei erhöhter Temperatur auf. Unter Umständen begünstigt die relative Schwerlöslichkeit von **C1** die extrem hohe Aktivität. Eine häufig auftretende Nebenreaktion bei *Suzuki*-Kupplungen ist die Reduktion des Katalysators zum inaktiven Palladiummetall. Dadurch, daß sich **C1** nur langsam auflöst, ist in der Anfangsphase der Reaktion nur eine geringe Konzentration an Palladium(II)-Komplex in der Reaktionslösung vorhanden. Die wenigen in Lösung vorliegenden Palladiumzentren werden zu Palladium(0) reduziert. Die gelöste Pd(0)-Spezies wird unmittelbar vom – im großen Überschuß vorhandenen – Arylhalogenid angegriffen, noch bevor es zur Ausfällung von elementarem Metall kommen kann, und der katalytische Zyklus beginnt. Die Bildung von elementarem Palladium als deaktivierende Nebenreaktion konnte nicht beobachtet werden.

Der Aufbau des Katalysatorkomplexes hat ebenfalls einen wichtigen Einfluß auf die Aktivität. Der Ligand von **C1**, *N*-Pivaloyl-*N'*-*n*-butylbenzamidin (**2c**), ist durch den *tert.*-Butylrest sterisch anspruchsvoll. In **C1** sind zwei Äquivalente des Liganden *trans* ständig um das Metallzentrum angeordnet (vergleiche C.2.1.3). Die Liganden sind dabei antiparallel orientiert, so daß das Palladiumion stark abgeschirmt wird. Die in der Literatur beschriebenen Katalysatorsysteme mit hoher Aktivität zeichnen sich alle durch sterisch hindernde Liganden aus.<sup>[149,165,167,171]</sup>

Die Verbindung **C1** bewährte sich bereits als Katalysator bei verschiedenen synthetischen Problemstellungen. 4-Brombenzonitril und 4-Brombenzoesäure-diethylamid konnten mit annähernd quantitativen isolierten Ausbeuten mit Benzolboronsäure umgesetzt werden, als Katalysator wurden 0.5 mol% **C1** eingesetzt. 4-Brombenzonitril konnte mit 4-Methoxyphenylboronsäure in hohen Ausbeuten zur unsymmetrischen Biarylverbindung gekuppelt

werden. Die *Suzuki*-Reaktion konnte auch problemlos mit bromsubstituierten 1-Oxa-3,5-diazahexatrienen mehrfach durchgeführt werden (Abbildung 81).<sup>[172]</sup> Mit 0.5 mol% **C1** konnte die dreifache Kupplung der Aromaten mit einer isolierten Ausbeute von 95 % erreicht werden.



**Abbildung 81:** Dreifache *Suzuki*-Reaktion bei Katalyse mit 0.5 mol% **C1**

In Zukunft sollen die bromierten Hexatriene mit funktionalisierten Phenylboronsäuren gekuppelt werden. Das Ergebnis dieser Umsetzungen wären Vorstufen zu neuartigen, dendrimeren Oligonitrilen.<sup>[173]</sup>

In diesen ersten Untersuchungen wurden die Reaktionsbedingungen der Katalyse für die Kupplung von Bromaromaten optimiert. Lediglich ein Versuch zur Kupplung von Chlorbenzol wurde durchgeführt. Die moderate Ausbeute von 20 % bei Katalyse mit 0.5 mol% **C1** zeigt, daß auch Chloraromaten zu Biphenylen umgesetzt werden können. Die Reaktionsbedingungen müssen aber noch besser an die Chlorarene angepaßt werden, um höhere Ausbeuten zu erreichen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß Bis(*N*-pivaloyl-*N'*-*n*-butylbenzamidin)palladium(II)-chlorid (**C1**) ein sehr guter Katalysator für *Suzuki*-Kreuzkupplungsreaktionen ist. Die Verbindung **C1** kann in jeder bisher untersuchten Hinsicht mit literaturbekannten Katalysatorsystemen konkurrieren. Die Aktivität ist mit Umsatzzahlen von deutlich über 200000 bei der Umsetzung von nicht-aktivierten Bromarylen beispielhaft.

Ein großer Vorteil des Katalysators **C1** ist – neben der überragenden Aktivität – seine leichte Zugänglichkeit. Auch ist der *N*-Acylamidin-Palladiumkomplex sehr stabil gegenüber Luft, Feuchtigkeit und erhöhten Temperaturen.

In zukünftigen Forschungen können auf katalytische Aspekte optimierte, speziell substituierte *N*-Acylamide (**1**) mit Palladium(II)-salzen – eventuell auch *in situ* – zu aktiven Katalysatoren umgesetzt werden. Die *N*-Acylamidin-Liganden lassen sich auch relativ einfach chiral modifizieren, was unter Umständen eine enantioselektive Katalyse ermöglichen könnte. Die

*N*-Acylamidin-Palladiumkomplexe könnten auch an eine feste Phase angebunden werden, um recyclebare *Suzuki*-Katalysatoren zu erhalten.

Das Potential der *N*-Acylamidin-Palladium-Komplexe zur Katalyse von Kreuzkupplungsreaktionen ist bedeutend, sie stellen einen völlig neuen Katalysatortypus dar.

#### D.4.2.2.3 Vergleichende Katalysatorstudien

Vergleichende Katalysatorstudien wurden durchgeführt um zu prüfen, ob sich die mit dem *N*-Acylamidin-Palladium-Komplex **C1** und dem Oligonitril-Palladium-Komplex **C9** erreichten Ergebnisse auf die anderen in dieser Arbeit synthetisierten Koordinationsverbindungen übertragen lassen. Dazu wurde die *Suzuki*-Reaktion unter standardisierten Bedingungen durchgeführt. Die Kupplung wurde mit Brombenzol, 1.2 Äquivalenten Benzolboronsäure und 2.0 Äquivalenten Kaliumcarbonat als Hilfsbase in Toluol bei 85 °C durchgeführt. Als Katalysatoren wurden jeweils 0.5 mol% der *N*-Acylamidin-Palladium-Komplexe **C2** und **C3** bzw. der Oligonitril-Palladium(II)-Verbindungen **C10** und **C11** verwendet.

Die Kupplung von Brombenzol und Benzolboronsäure unter Katalyse mit den *N*-Acylamidin-Palladiumkomplexen **C2** bzw. **C3** führte zu hohen Ausbeuten an Biphenyl. Nach drei bis vier Stunden Reaktionszeit wurden Umsätze von 97 % (**C2**) bzw. 98 % (**C3**) erreicht. Diese Ergebnisse lassen auf eine annähernd gleiche Reaktivität wie **C1** schließen (vergleiche Tabelle 12).

Die Ergebnisse zur Katalyse mit den Oligonitril-Palladiumkomplexen entsprechen weitgehend denen, die für die Verbindung **C9** ermittelt wurden (Abschnitt D.4.2.2.1). Mit dem Oligonitrilkomplex **C10** als Katalysator wurden unter den Standard-Reaktionsbedingungen nach dreistündiger Reaktion Umsätze von 94 % erreicht. Bei Verwendung von Komplex **C11** als Katalysator ergab sich nach vier Stunden Reaktionszeit eine etwas geringere Ausbeute von 86 %.

Insgesamt gilt also, daß sich die für **C1** und **C9** ermittelten Katalysatoraktivitäten weitgehend auf die anderen synthetisierten *N*-Acylamidin-Palladium- bzw. Oligonitril-Palladiumkomplexe übertragen lassen.

Eine Blindprobe, bei der 0.5 mol% des Edukts der Komplexe, Bis(benzonitril)-palladium(II)-chlorid, als Katalysator verwendet wurde, führte dagegen zu geringen Umsätzen. Unmittelbar

---

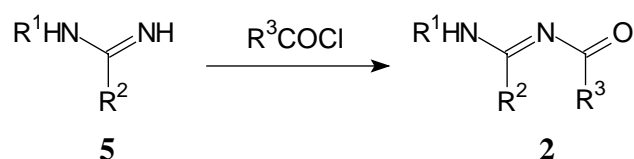
nach Beginn der Reaktion bildete sich ein schwarzer Metallniederschlag. Die zunächst gute Reaktivität nahm rasch ab, nach einer Stunde wurden Umsätze von 64 % erreicht, die sich auch bei längerer Reaktionsdauer nur unwesentlich erhöhten. Die zunächst katalytisch aktive Palladiumspezies wird möglicherweise durch die Boronsäure rasch zum inaktiven, unlöslichen Palladiummetall reduziert. Für eine hohe Aktivität in der Katalyse der *Suzuki*-Kreuzkupplung ist die Anwesenheit der Oligonitril- oder besser noch *N*-Acylamidin-Liganden somit unverzichtbar.

## E Zusammenfassung

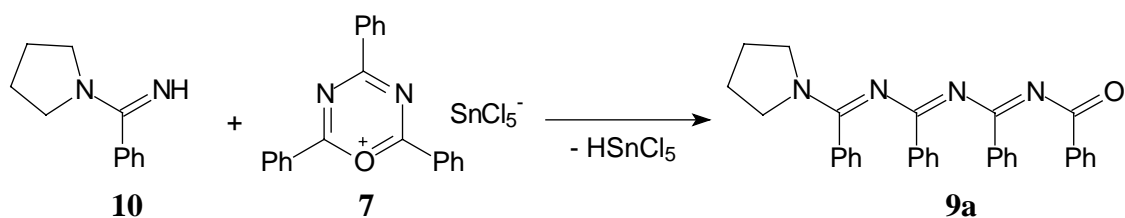
Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Synthese und der Charakterisierung von Oligonitril-Metallkomplexen. Ein Schwerpunkt liegt auf der Darstellung von geeigneten Komplexliganden und der nachfolgenden Umsetzung mit Metallsalzen zu Komplexverbindungen. Ein anderer wichtiger Aspekt dieser Dissertation ist, die Eigenschaften der Metallkomplexe zu beleuchten. Verschiedene Anwendungen für die Komplexverbindungen in organischer Synthese und Katalyse werden beschrieben.

### Ligandensynthese

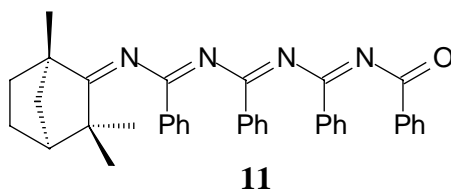
Als Modellverbindungen für Oligonitrile wurden *N*-Acylamidine (**1**) eingesetzt. Ein systematischer Zugang zu einer großen Bandbreite von verschiedenen substituierten *N*-Acylamidinen wurde entwickelt. Insgesamt sechs Derivate der sekundären *N*-Acylamidine (**2**) wurden im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert.



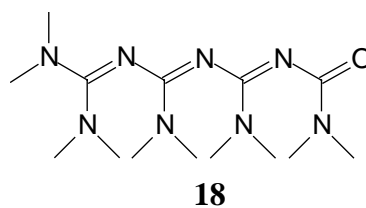
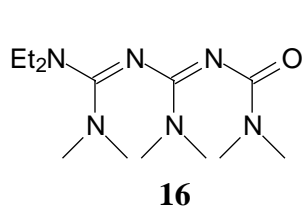
Zur Darstellung der Oligonitrile wurden nukleophile Ringöffnungsreaktionen von Oxadiaziniumsalzen wie **7** durchgeführt. Die Oxadiaziniumsalze sind über eine Heterocyclisierung von Säurechloriden und Nitrilen zugänglich. Ein neuer Syntheseansatz zur Darstellung phenylsubstituierter 1-Oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraene (**9**) wurde erforscht. Vier neue Octatetraen-Derivate wurden synthetisiert und vollständig charakterisiert.



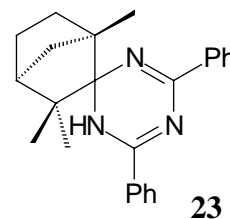
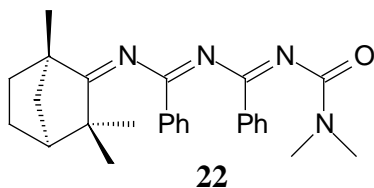
Als Beispiel für ein langkettiges Oligonitril wurde das Decapentaen **11** dargestellt, das nach einer Literaturvorschrift in guten Ausbeuten zugänglich ist.<sup>[5]</sup>



Aminosubstituierte Oligocyanamide sind elektronreicher als vergleichbare phenylsubstituierte Oligonitrile. Mehrere Derivate der Oligocyanamide, wie **16** oder **18**, konnten nach abgewandelten Literaturvorschriften mit optimierten Ausbeuten analysenrein dargestellt werden.



Bei Untersuchungen zur Synthese von langkettigen Liganden wurde ein neues Octatetraen, **22**, und ein Dihydrotriazin, **23**, dargestellt. Die Struktur des Dihydrotriazins konnte nach einer Derivatisierung mittels Röntgenstrukturanalyse bewiesen werden.



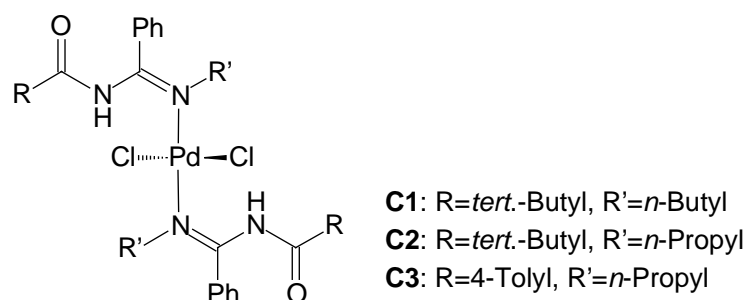
### Komplexsynthese

Die Komplexbildung wurde mit allen im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Oligonitrilen und *N*-Acylamidinen (**1**) untersucht. Quantenmechanischen Rechnungen begleiteten die experimentellen Studien. Dazu wurden die Bildungsenthalpien von Komplexen aus kurz-kettigen, stickstoffhaltigen Chelatliganden und Palladium(II)-chlorid berechnet. Ein direkter Einfluß der Ligandenstruktur auf die Energetik der Komplexbildung konnte ermittelt und begründet werden. In weiteren Berechnungen wurde die Eignung der bekannten Rechenverfahren zur Strukturvorhersage geprüft. Die theoretischen Voraussagen wurden mit Daten von röntgenographisch charakterisierten Komplexen verglichen und bewertet. Die Übereinstimmung von Rechnung und Experiment ist dabei bemerkenswert gut. Die

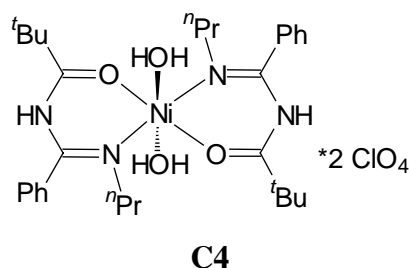
Koordinationsgeometrien und die wichtigsten Bindungslängen und -winkel können von den Rechnungen gut wiedergegeben werden.

In den experimentellen Studien zeigte sich, daß die *N*-Acylamidine (**1**) besonders gut für eine Komplexbildung geeignet sind. Sechs Palladium-, Nickel- und Kupferkomplexe konnten synthetisiert und röntgenographisch charakterisiert werden.

Die Komplexe **C1**, **C2** und **C3** bestehen aus einem Palladium(II)-ion, das von zwei *trans* angeordneten organischen Liganden jeweils monodentat über Stickstoffatome koordiniert wird.

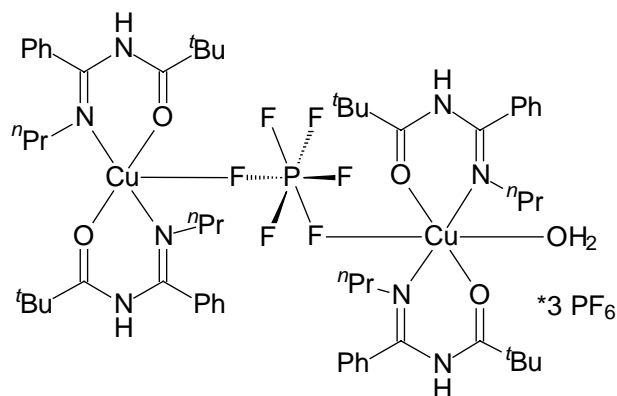


Der Nickelkomplex **C4** besteht aus einem Nickel(II)-zentrum, das von zwei Äquivalenten des sekundären *N*-Acylamidins (**2**) als Chelatligand über Stickstoff- und Sauerstoffzentren koordiniert wird.



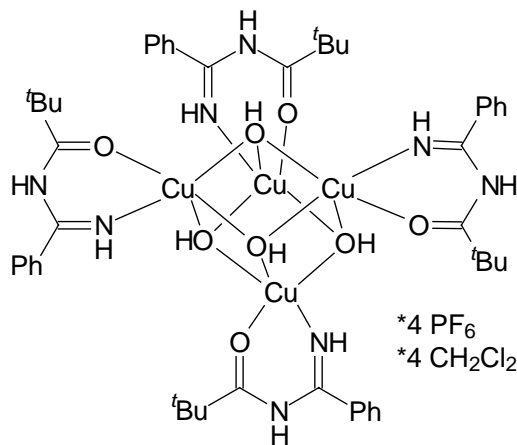
Zwei Kupferkomplexe mit *N*-Acylamidinen (**1**) wurden dargestellt. Die Verbindung **C5** ist ein zweikerniger Komplex, jedes Kupferion wird von zwei organischen Liganden bidentat koordiniert. Das Gegenion des eingesetzten Metallsalzes, Hexafluorophosphat, verknüpft zwei Zentren über lange Kupfer-Fluor-Bindungen.





C5

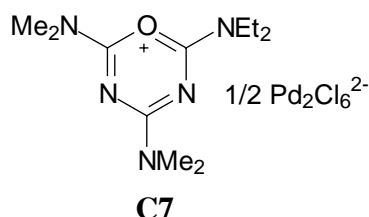
Eine hochsymmetrische Komplexverbindung ist der cubanartige Kupferkomplex **C6**, der in der Raumgruppe  $I\bar{4}$  (Nr. 82) kristallisiert. Die Verbindung besteht aus vier Kupfer(II)-zentren, die über Hydroxidgruppen so verbrückt sind, daß ein  $\text{Cu}_4(\text{OH})_4$ -Tetramer aufgebaut wird. Die Kupferionen werden zusätzlich von *N*-Acylamidin-Liganden zweizählig koordiniert. Derartige Kupfercluster sind in der Literatur fast unbekannt, sie sind als Modellsubstanzen für magnetische Untersuchungen interessant. Die Magnetmessung mit **C6** im Temperaturbereich von 2 bis 300 K ergab, daß die paramagnetischen Kupfer(II)-zentren der vierkernigen Verbindung eine antiferromagnetische Wechselwirkung zeigen.



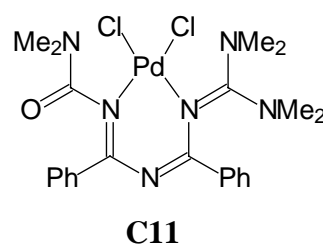
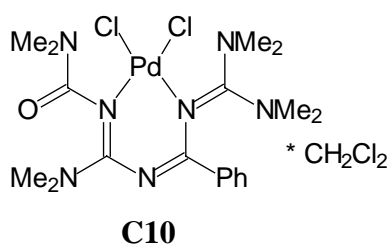
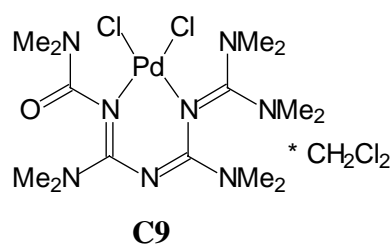
C6

Mit langkettigen Oligonitrilen und Oligocyanamiden konnten mehrere Komplexverbindungen mit Palladiumsalzen synthetisiert werden. Alle Metallkomplexe wurden vollständig charakterisiert, ihre Strukturen konnten mittels Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden. Bei der Umsetzung des Hexatriens **16** mit Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid wird

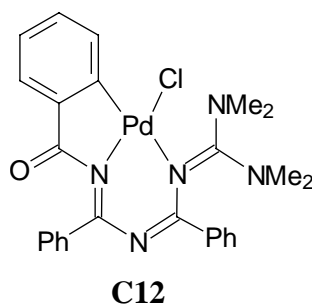
ein Oxadiaziniumsalz gebildet, **C7**. Das Oligocyanamid **16** bildet keine Komplexverbindung, sondern cyclisiert unter Katalyse der Lewis-Säure.



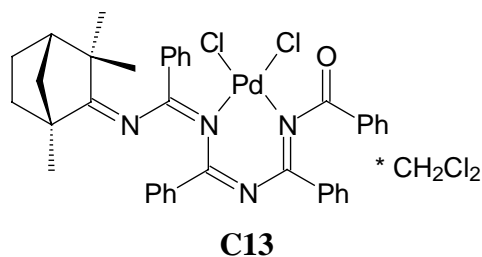
Die Reaktion des aminosubstituierten Octatetraens **18** mit Palladium(II)-chlorid führt zum einkernigen Metallkomplex **C9**. Das Oligocyanamid fungiert als bidentater Chelatligand und koordiniert das Palladiumion über zwei iminische Stickstoffzentren. Mit aminosubstituierten Oligonitrilen wurden zwei weitere Palladiumkomplexe synthetisiert, **C10** und **C11**. Die Verbindungen sind analog aufgebaut und bestehen ebenfalls aus einem zweizähligen Oligonitrilliganden mit einer *cis*-Palladiumdichlorid-Einheit.



Bei der Umsetzung von 8,8-Bis(dimethylamino)-2,4,6-triphenyl-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen (**21**) mit Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid wird ein cyclometallierter Komplex gebildet, **C12**. Das Oligonitril ist ein tridentater Ligand, der das Metallion über zwei Stickstoffzentren und ein aromatisches Kohlenstoffatom so koordiniert, daß eine bicyclische Verbindung aufgebaut wird. Die Synthese von Komplex **C12** erfolgt über eine direkte Metallierungsreaktion, die unter besonders milden Reaktionsbedingungen bei Raumtemperatur durchgeführt wird.



Das langkettige Oligonitril **11** konnte ebenfalls zu einem stabilen Palladiumkomplex umgesetzt werden. Die Verbindung **C13** ist ein mononuklearer 1:1 Komplex mit einer *cis*-Palladiumdichlorid-Einheit. Das Palladiumion wird über zwei iminische Stickstoffzentren bidentat koordiniert, eine Cyclometallierung findet nicht statt.



### Katalyse

Ein wichtiger Aspekt dieser Dissertation ist die Untersuchung der Eigenschaften der neuartigen Komplexe. Eine herausragende Eigenschaft von Komplexverbindungen ist ihre potentielle katalytische Aktivität.

Kupferkomplexe können als Katalysatoren für Oxidationsreaktionen verwendet werden. Die Verbindungen aktivieren Luftsauerstoff für die Oxidation von *o*-Diphenolen. Das Vorbild in der Natur für diese Reaktion ist die Catecholoxidase, ein Metalloprotein mit Kupferzentrum. In kinetischen Meßreihen wurde untersucht, ob die Kupferkomplexe **C5** und **C6** die Catecholoxidation katalysieren. Als Modellreaktion wurde die Oxidation von 3,5-Di-*tert.*-butylcatechol zum 3,5-Di-*tert.*-butyl-*o*-chinon untersucht. Die Oxidationsreaktion verläuft bei kleinen Substratkonzentrationen sehr schnell, für die Bildung des *o*-Chinons weisen die untersuchten Komplexe eine hohe Aktivität auf. Die Komplexe **C5** und **C6** sind zur Aktivierung von Luftsauerstoff für eine Catecholoxidation gut geeignet. Mit fortschreitender Reaktionsdauer und bei Zugabe weiteren Substrats verringert sich allerdings die katalytische Aktivität der Kupferkomplexe, eine Inhibierung der Katalysatoren ist zu vermuten.

Die erstmalig dargestellten *N*-Acylamidin- und Oligonitril-Palladiumkomplexe wurden für die Katalyse von Polymerisationen und Kreuzkupplungsreaktionen getestet.

Mehrere Experimente zur Polymerisation von Ethen wurden mit dem *N*-Acylamidin-Palladiumkomplex **C1**, dem cyclopalladierten Komplex **C12** und dem langkettigen Oligonitrilkomplex **C13** durchgeführt. Die Aktivierung der Komplexe erfolgte mit

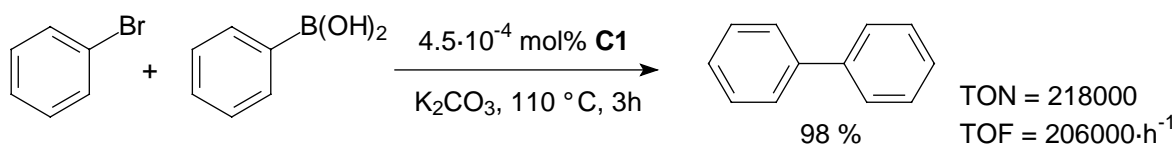
Methylalumoxan (MAO). Bei den Polymerisationsversuchen konnte kein Polyethen nachgewiesen werden, die Palladiumkomplexe scheinen für eine Polymerisationkatalyse – zumindest unter den gewählten Reaktionsbedingungen – nicht geeignet zu sein. Vermutlich ist die Stabilität der Amidin- und Oligonitril-Palladiumkomplexe nicht ausreichend. In Anwesenheit des als Reduktionsmittel wirkenden Methylalumoxans können die Komplexe reaktiv zersetzt und deaktiviert werden.

Ein besonderes Augenmerk wurde auf die Katalyse von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplungsreaktionen in der *Heck*- und *Suzuki*-Reaktion gelegt. In Studien zur Katalyse von Kupplungsreaktionen wurden der *N*-Acylamidin-Palladiumkomplex **C1** und der Oligonitrilkomplex **C9** eingesetzt.

Die *Heck*-Kupplung wurde mit den Substraten Brombenzol und Styrol durchgeführt, das Reaktionsprodukt ist unsubstituiertes Stilben. **C9** kann die *Heck*-Kupplung bei Temperaturen um 100 °C und Reaktionszeiten von mehreren Tagen mit einer Ausbeute von bis zu 64 % katalysieren kann. Ein Problem bei der Verwendung von **C9** ist die mangelnde thermische Stabilität der Verbindung. Der Komplex **C1** ist für die Katalyse der *Heck*-Reaktion besser geeignet. Der höchste Umsatz ergibt sich bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C, nach einer Reaktionszeit von 48 Stunden werden 87 % Ausbeute erreicht. In dieser Arbeit konnte somit gezeigt werden, daß Oligonitril- und *N*-Acylamidin-Palladiumkomplexe als Katalysatoren für die *Heck*-Reaktion verwendbar sind.

Die Katalyse der *Suzuki*-Kreuzkupplung wurde als weiteres Beispiel für eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kupplungsreaktion untersucht. Die Reaktion von Brombenzol und Benzolboronsäure (Dihydroxyphenylboran) zu unsubstituiertem Biphenyl wurde betrachtet.

Der Oligonitril-Palladiumkomplex **C9** besitzt eine gute Aktivität für die *Suzuki*-Kupplung, Umsatzzahlen (TON) von annähernd 10000 werden bei Ausbeuten von über 90 % erzielt. Der *N*-Acylamidin-Palladiumkomplex **C1** besitzt eine noch größere Aktivität. Annähernd quantitative Umsätze und außerordentlich große Umsatzzahlen von über 200000 werden bei Umsatzfrequenzen (TOF) von bis zu 206000 pro Stunde erreicht. Der *N*-Acylamidin-Palladiumkomplex **C1** ist damit ein besserer Katalysator für die Kupplung von Bromaromaten als alle literaturbekannten Systeme.



Der Komplex **C1** konnte sich auch bei verschiedenen synthetischen Problemstellungen bewähren. So wurden substituierte Bromaromaten und Arylboronsäuren in hohen Ausbeuten zu unsymmetrischen Biarylverbindungen gekuppelt. Mehrfache *Suzuki*-Kupplungen wurden mit fast quantitativen Ausbeuten ermöglicht. Zudem gelang die Kupplung von Chlorbenzol und Benzolboronsäure. Anhand von vergleichenden Studien konnte abschließend gezeigt werden, daß sich die mit den Katalysatoren **C1** und **C9** erzielten Ergebnisse weitgehend auf die anderen synthetisierten *N*-Acylamidin-Palladium- und Oligonitril-Palladiumkomplexe übertragen lassen.

### Fazit

Oligonitrile sind als kettenförmige Stickstoffdonor-Liganden für Komplexbildungsreaktionen gut geeignet. Allerdings müssen die in der Synthese eingesetzten Metallsalze und Reaktionsbedingungen sehr sorgfältig gewählt werden, um erfolgreiche Umsetzungen zu gewährleisten. Geringe Variationen im Substitutionsmuster der Oligonitrile können einen entscheidenden Einfluß auf die Komplexbildung ausüben, was auch durch quantenmechanische Berechnungen belegt werden konnte.

Die Untersuchungen von Anwendungen für die neuartigen Komplexe erbrachte wichtige Resultate. Die mehrkernigen Kupferkomplexe mit den kurzkettigen *N*-Acylamidin-Liganden zeigen eine gute Aktivität bei der Katalyse von Oxidationsreaktionen mit Luftsauerstoff. Die Palladiumkomplexe der *N*-Acylamide und Oligonitrile wurden zur Katalyse von Polymerisations- und Kupplungsreaktionen untersucht. Während sich bei den Polymerisationsreaktionen keine nennenswerte Aktivität ergibt, können die *Heck*- und *Suzuki*-Kupplungen mit guten Umsätzen katalysiert werden. Die *N*-Acylamidin-Palladiumkomplexe **C1**, **C2** und **C3** zeigen dabei eine überragend große Aktivität für die *Suzuki*-Kupplung. Der Komplex **C1** kann in jeder untersuchten Hinsicht mit literaturbekannten Katalysatorsystemen konkurrieren. Die Aktivität bei der Umsetzung von nicht-aktivierten Bromaromaten mit Arylboronsäuren ist bislang beispiellos.

Das katalytische Potential der *N*-Acylamidin-Komplexe ist bedeutend, die Komplexe stellen einen völlig neuen Katalysatortypus dar. In zukünftigen Forschungen können auf katalytische Aspekte optimierte, speziell substituierte *N*-Acylamidin-Liganden mit Metallsalzen zu aktiven Katalysatoren umgesetzt werden. Zweifelsohne werden sich bei diesen Forschungen neue Katalysatorsysteme höchster Aktivität ergeben.

## **F Experimenteller Teil**

### **F.1 Allgemeines**

#### **F.1.1 Allgemeine Verfahren**

##### **Infrarotspektroskopie (IR)**

Die IR-Spektren wurden mit dem FT-IR-Spektrometer 5DXC der Firma Nicolet aufgenommen. Die Vermessung der Substanzen erfolgte als Kaliumbromidpreßling oder als Film zwischen Natriumchlorid-Platten. Die Intensitäten der IR-Banden wurden wie folgt gekennzeichnet: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach.

##### **$^1\text{H}$ NMR-Spektroskopie ( $^1\text{H}$ NMR)**

Die Kernresonanzspektren wurden mit den Spektrometern WM 300 (300.13 MHz), AM 360 (360.13 MHz) und AMX 400 (400.13 MHz) der Firma Bruker bzw. Unity 600 (599.86 MHz) der Firma Varian gemessen. Die  $^1\text{H}$  NMR-spektroskopischen Daten beziehen sich auf Tetramethylsilan (TMS,  $\delta = 0.00$  ppm) bzw. das verwendete Lösungsmittel als internen Standard.

##### **$^{13}\text{C}$ NMR-Spektroskopie ( $^{13}\text{C}$ NMR)**

Die Spektrometer WM 300 (75.47 MHz), AM 360 (90.56 MHz) und AMX 400 (100.61 MHz) der Firma Bruker bzw. Unity 600 (150.84 MHz) der Firma Varian wurden verwendet. Die Signale des Lösungsmittels wurden als interner Standard eingesetzt.

##### **Massenspektrometrie (MS)**

Die Elektronenstoß-Massenspektren wurden bei 70 eV Ionisationsspannung auf dem Spektrometer MAT C 312 der Firma Finnigan gemessen. Die Messung der Elektrospray-Massenspektren (ESI) erfolgte auf einem Quadrupolmassenspektrometer Quattro LC-Z der Firma Micromass. Für die matrix-assistierten Laser-Desorptions-Ionisationsmessungen (MALDI) wurde ein Spektrometer mit einer Beschleunigungsspannung von 16-19 kV verwendet. Die Anregung erfolgte mit einem Stickstoff-Laser (Wellenlänge 337 nm) und

einer Pulslänge von 3 ns. Als Matrix wurde DTBC, 2-[(2E)-3-(4-*tert.*-Butylphenyl)-2-methylprop-2-enylidene]malononitril, verwendet.<sup>[174]</sup>

### **Gaschromatographie (GC)**

Für die Gaschromatographie wurde ein Gerät der Hewlett-Packard 6890 Series mit einer HP5-Quarzkapillarsäule (30 m) verwendet. Stickstoff wurde als Trägergas eingesetzt. Die Detektion erfolgte mit einem Flammenionisationsdetektor (FID).

### **GC/MS-Kopplung**

Die GC/MS-Spektren wurden mit den Geräten Varian MAT CH7A mit GC Varian 1400 plus Datensystem SS300 und Quarzkapillarsäulen OV 225 (30 m) gemessen.

### **Elementaranalysen**

Zur Bestimmung der Elementaranalysen wurde der Analysenautomat Vario El III der Firma Elementar verwendet.

### **Ultraviolett-spektroskopie (UV/Vis)**

Die Elektronenspektren wurden in Quarzküvetten der Schichtdicke 1 cm an dem Gerät Cary 1 Bio der Firma Varian vermessen. Untersucht wurden Lösungen der Konzentration  $10^{-5}$  bis  $10^{-4}$  mol/l bei Raumtemperatur.

### **Schmelzpunkte (Smp.)**

Die Schmelzpunkte wurden an einem Thermopan-Heiztisch-Mikroskop der Firma Reichert, Wien, gemessen.

### **Differential Scanning Calorimetrie (DSC)**

Das Differential Scanning Calorimeter 910 von DuPont Instruments mit Thermal Analyst 2000 der Firma TA Instruments wurde eingesetzt.

### **Dünnschichtchromatographie**

Für Dünnschichtchromatogramme wurden Fertigfolien Polygram SIL G/UV<sub>254</sub> (0.250 mm) der Firma Macherey-Nagel und mit Kieselgel 60 F<sub>254</sub> beschichtete Fertigfolien der Firma



Merck verwendet. Die Detektion der Substanzen erfolgte mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm.

### **Säulenchromatographie**

Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 der Firma Merck (Korngröße 0.063-0.200 mm) verwendet.

### **Lösungsmittel**

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardverfahren gereinigt und getrocknet. Diethylether wurde in Umlaufapparaturen über Natrium und Tetrahydrofuran über Kalium aufbewahrt und frisch destilliert eingesetzt. Kohlenwasserstoffe destillierte man über Natrium. Halogenierte Kohlenwasserstoffe wurden über Phosphorpentoxid destilliert und unmittelbar vor Gebrauch über Aluminiumoxid (Alumina B, ICN Biomedicals, Aktivität 1) filtriert.

### **Arbeitstechnik**

Alle hydrolyseempfindlichen Reaktionen wurden unter Argonatmosphäre mit Spritzen- und Septentechnik durchgeführt. Dazu wurden die Apparaturen im Vakuum sorgfältig ausgeheizt und anschließend mit trockenem Argon gespült.

### **Röntgenstrukturanalyse**

Die Substanzen wurden auf einem Nonius KappaCCD-Diffraktometer vermessen. Die molekulare Struktur wurde mit den Programmen SHELXS-86 und SHELXS-97 gelöst, die Strukturverfeinerung erfolgte mit dem Programm SHELXL-97.<sup>[175,176]</sup> Zur Aufnahme und Auswertung der CCD-Röntgendaten wurden die Programme Collect, Denzo-SMN und SORTAV eingesetzt.<sup>[177,178]</sup>

### **Catecholase-Aktivitätsmessungen**

Die Messung der Catecholaseaktivität wurde mit einem Spektrometer des Typs HP-Diode Array Nr. 8453 der Firma Hewlett-Packard mit einem angeschlossenen Thermostaten bei 25 °C durchgeführt.

## Temperatur- und Druckangaben

Alle Temperaturangaben sind unkorrigierte Werte. Die angegebenen Destillationsvakua sind als Näherungswerte zu betrachten.

## Nomenklatur

An einigen Stellen werden Verbindungen aus Gründen der Übersichtlichkeit abweichend von der IUPAC-Nomenklatur benannt.

### F.1.2 Abkürzungsverzeichnis

aliph.	aliphatisch
arom.	aromatisch
Ber.	berechnet
br	breit
CH	Cyclohexan
d	Dublett
EE	Essigsäureethylester
Gef.	gefunden
M	Molarität
m	Multiplett
PE	Petrolether
q	Quartett
qu.	quartär
s	Singulett
Sdp.	Siedepunkt
sh	Schulter
Smp.	Schmelzpunkt
t	Triplett
TBME	<i>tert.</i> -Butylmethylether
TEA	Triethylamin
THF	Tetrahydrofuran
U/min.	Umdrehungen pro Minute

## F.2 Synthese von *N*-Acyl-*N'*-alkylamidinen (2)

### F.2.1 *N*-Alkylamidine (5) und *N,N*-Dialkylamidine (32)

#### F.2.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift A

Die Darstellung erfolgt nach einer Arbeitsvorschrift aus der *Diplomarbeit*.<sup>[21,31]</sup>

In einem ausgeheizten und mit Argon gespülten Schlenkkolben werden 60.0 mmol eines primären oder sekundärenamins und 40 mL absolutes Tetrahydrofuran vorgelegt. Die Lösung wird auf -78 °C abgekühlt, und unter Rühren werden 37.5 mL (60.0 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M Lösung in *n*-Hexan) zugetropft. Man lässt auftauen und rührt weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur.

Bei -78 °C werden unter kräftigem Rühren langsam 60.0 mmol des jeweiligen Nitrils zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird noch 1 Stunde bei -78 °C gerührt, dann lässt man auftauen und hydrolysiert durch Zugabe von 40 mL Methanol und 40 mL Wasser. Die organische Phase wird abgetrennt, und die wässrige Phase noch dreimal mit je 20 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand wird im Vakuum fraktioniert.

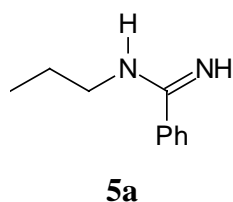
#### F.2.1.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift B

Die Darstellung erfolgt nach einer Arbeitsvorschrift von *P. Luthardt*.<sup>[30]</sup>

Es werden 0.15 mol aromatisches Nitril und 20 g (0.15 mol) wasserfreies Aluminiumtrichlorid vorgelegt. Unter Eiskühlung werden 0.15 mol des primärenamins zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird eine Stunde auf 180 °C erhitzt. Die Schmelze wird langsam auf eine 0 °C kalte Lösung aus 5 mL konzentrierter Salzsäure und 400 mL Wasser gegossen. Nach Zugabe von 5 g Aktivkohle wird weitere 20 Minuten unter Kühlung im Wasserbad gerührt. Die Feststoffe werden abfiltriert. Das Filtrat wird in eine stark gerührte, 0 °C kalte Lösung aus 55 g Natriumhydroxid in 300 mL Wasser gegeben. Die wässrige Phase wird dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand im Vakuum über eine Vigreuxkolonne fraktioniert.

### F.2.1.3 *N*-*n*-Propylbenzamidin (**5a**)

Verbindung **5a** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A (F.2.1.1) aus 3.55 g (60.0 mmol) *n*-Propylamin und 6.19 g (60.0 mmol) Benzonitril dargestellt.



**Ausbeute:** 4.90 g (30.2 mmol, 50 %) **5a**, farbloses Öl, zu weißem Feststoff kristallisierend

Lit.:<sup>[179]</sup> 73 %

**Sdp.:** 104 °C (1.0 hPa)

**Smp.:** 50 °C

**IR** (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3315 cm<sup>-1</sup> (br, NH), 3260 (br, NH), 3060 (m, CH<sub>arom.</sub>), 2960 (s, CH<sub>aliph.</sub>), 2930 (s, CH<sub>aliph.</sub>), 2875 (m, CH<sub>aliph.</sub>), 1645 (m, C=N), 1610 (s, C=C), 1570 (s, C=C), 1540 (s), 1490 (m), 1460 (w), 1360 (m), 1290 (w), 1200 (m), 1150 (m), 1075 (w), 900 (w), 810 (m), 780 (s), 700 (s).

**<sup>1</sup>H NMR** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.99 ppm (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.66 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.28 (t, <sup>3</sup>J = 6.8 Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>), 4.61 (br, 1H, NH), 6.22 (br, 1H, NH), 7.33-7.55 (m, 5H, CH<sub>arom.</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 11.4 ppm (CH<sub>3</sub>), 22.4 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 43.5 (NCH<sub>2</sub>), 125.8, 128.3 (*o*-, *m*-CH<sub>arom.</sub>), 129.6 (*p*-CH<sub>arom.</sub>), 138.1 (*i*-C<sub>arom.</sub>), 164.3 (C=N).

**MS** (70 eV): *m/z* (%) = 163 (4) [M<sup>+</sup>+1], 162 (27) [M<sup>+</sup>], 161 (40) [M<sup>+</sup>-1], 147 (7) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 133 (56) [M<sup>+</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 120 (28) [PhCNHNH<sub>2</sub><sup>+</sup>], 105 (10), 104 (100) [PhCNH<sup>+</sup>], 77 (20) [Ph<sup>+</sup>], 51 (4) [C<sub>4</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>].

**Formel:** C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>

(M = 162.23 g/mol)

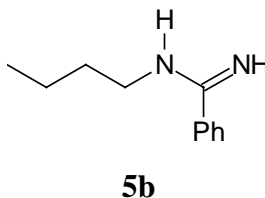
**Elementaranalyse:**

Ber. C 74.03 H 8.70 N 17.27

Gef. C 74.05 H 8.85 N 17.34

### F.2.1.4 *N*-*n*-Butylbenzamidin (5b)

Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift A (siehe F.2.1.1) wird das *N*-*n*-Butylbenzamidin (5b) aus 4.39 g (60.0 mmol) *n*-Butylamin und 6.19 g (60.0 mmol) Benzonitril dargestellt.



**Ausbeute:** 7.73 g (43.9 mmol, 73 %) **5b**, farbloses Öl      Lit.:<sup>[180]</sup> 14 %

**Sdp.:** 105 °C (0.5 hPa)

**IR** (Film):  $\tilde{\nu} = 3315 \text{ cm}^{-1}$  (br, NH), 3245 (br, NH), 3060 (m,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 3030 (m,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2960 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2930 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2870 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1650 (m, C=N), 1600 (s, C=C), 1570 (s, C=C), 1540 (s), 1490 (m), 1470 (w), 1370 (m), 1200 (m), 1150 (m), 1070 (w), 940 (w), 780 (s), 700 (s).

**<sup>1</sup>H NMR** (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.94$  ppm (t,  $^3J = 7.4$  Hz, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.42 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.61 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.27 (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 5.55 (br, 2H, NH), 7.31-7.51 (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ).

**<sup>13</sup>C NMR** (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.4$  ppm ( $\text{CH}_3$ ), 19.9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 31.1 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 41.5 ( $\text{NCH}_2$ ), 125.6, 128.0 (*o*-, *m*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 129.3 (*p*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 137.9 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 163.2 (C=N).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 177 (3) [ $\text{M}^+ + 1$ ], 176 (19) [ $\text{M}^+$ ], 175 (23) [ $\text{M}^+ - 1$ ], 161 (18) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 147 (32) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$ ], 134 (33), 133 (65) [ $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$ ], 120 (23) [ $\text{PhCNHNH}_2^+$ ], 105 (11), 104 (100) [ $\text{PhCNH}^+$ ], 77 (31) [ $\text{Ph}^+$ ], 72 (3) [ $\text{NHC}_4\text{H}_9^+$ ], 51 (13) [ $\text{C}_4\text{H}_3^+$ ].

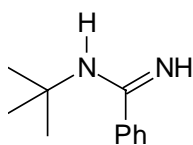
**Formel:**  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2$       (M = 176.26 g/mol)

**Elementaranalyse:**      Ber. C 74.96 H 9.15 N 15.89

Gef. C 74.58 H 9.29 N 15.76

### F.2.1.5 *N*-*tert*-Butylbenzamidin (5c)

Die Darstellung von *N*-*tert*-Butylbenzamidin (5c) erfolgt entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift B (F.2.1.2) aus 15.47 g (0.15 mol) Benzonitril und 10.97 g (0.15 mol) *tert*-Butylamin.

**5c**

**Ausbeute:** 6.84 g (38.8 mmol, 26 %) **5c**, weißer Feststoff Lit.:<sup>[30]</sup> 62 %

**Sdp.:** 99 °C (5 hPa)

**Smp.:** 34 °C

Lit.:<sup>[30]</sup> 34 °C

**IR** (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3440  $\text{cm}^{-1}$  (br, NH), 3310 (br, NH), 3060 (m,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2960 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2920 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2870 (w,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1610 (s, C=N), 1575 (m, C=C), 1530 (s), 1490 (s), 1390 (w), 1365 (s), 1260 (s), 1235 (m), 1180 (m), 1100 (s), 1030 (s), 805 (s), 760 (w), 700 (s).

**$^1\text{H}$  NMR** (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.48 ppm (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 4.44 (br, 1H, NH), 6.40 (br, 1H, NH), 7.31-7.57 (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 28.5 ppm ( $\text{CH}_3$ ), 50.9 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 125.6, 128.3 (*o*-, *m*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 128.8 (*p*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 131.7 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 164.2 (C=N).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 177 (8) [ $\text{M}^+ + 1$ ], 176 (21) [ $\text{M}^+$ ], 175 (17) [ $\text{M}^+ - 1$ ], 121 (26), 120 (60) [ $\text{PhCNHNH}_2^+$ ], 119 (13), 111 (10), 105 (21), 104 (100) [ $\text{PhCNH}^+$ ], 103 (42), 77 (67) [ $\text{Ph}^+$ ], 70 (31), 57 (48) [ $\text{C}_4\text{H}_9^+$ ], 55 (30), 51 (40) [ $\text{C}_4\text{H}_3^+$ ].

**Formel:**  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_2$

( $M$  = 176.26 g/mol)

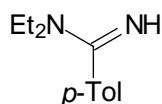
**Elementaranalyse:**

Ber. C 74.96 H 9.15 N 15.89

Gef. C 74.84 H 9.26 N 16.16

### F.2.1.6 *N,N*-Diethyl-4-methylbenzamidin (**32a**)

Das *N,N*-Diethyl-4-methylbenzamidin (**32a**) wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A (F.2.1.1) aus 3.66 g (50.0 mmol) Diethylamin und 5.86 g (50.0 mmol) *p*-Tolunitril dargestellt.

**32a**

**Ausbeute:** 5.44 g (28.6 mmol, 57 %) **32a**, farbloses Öl

**Sdp.:** 70 °C (1 hPa)

**IR** (Film):  $\tilde{\nu} = 3315 \text{ cm}^{-1}$  (br, NH), 3025 (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2970 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2930 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2870 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1615 (m, C=N), 1580 (s, C=C), 1515 (m, C=C), 1455 (m), 1425 (m), 1375 (m), 1335 (m), 1225 (s), 1175 (m), 1080 (s), 1020 (s), 860 (w), 830 (m), 790 (m), 735 (m), 705 (s).

**$^1\text{H}$  NMR** (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.12$  ppm (t,  $^3J = 5.3$  Hz, 6H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 2.35 (s, 3H,  $\text{PhCH}_3$ ), 3.31 (q,  $^3J = 5.3$  Hz, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 6.07 (br, 1H, NH), 7.17 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (100.61 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.0$  ppm ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 20.9 ( $\text{PhCH}_3$ ), 41.6 ( $\text{NCH}_2$ ), 126.1, 128.7 ( $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 136.6 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 138.0 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 168.6 (C=N).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 190 (31) [ $\text{M}^+$ ], 189 (100) [ $\text{M}^+-1$ ], 161 (25) [ $\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_5$ ], 147 (19) [ $\text{M}^+-\text{NC}_2\text{H}_5$ ], 118 (76) [ $\text{TolCNH}^+$ ], 105 (6), 91 (37) [ $\text{Tol}^+$ ], 72 (25) [ $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$ ], 65 (19), 58 (42).

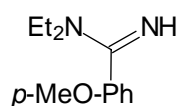
**Formel:**  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2$  (M = 190.28 g/mol)

**Elementaranalyse:** Ber. C 75.74 H 9.53 N 14.72

Gef. C 75.23 H 9.79 N 14.39

### F.2.1.7 *N,N*-Diethyl-4-methoxybenzamidin (32b)

Zur Synthese von Verbindung **32b** werden entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift A (siehe F.2.1.1) 3.66 g (50.0 mmol) Diethylamin und 6.66 g (50.0 mmol) *p*-Anisonitril umgesetzt.



**32b**

**Ausbeute:** 7.51 g (36.4 mmol, 73 %) **32b**, farbloses Öl

**Sdp:** 84 °C (0.5 hPa)

**IR** (Film):  $\tilde{\nu} = 3315 \text{ cm}^{-1}$  (br, NH), 3070 (m,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 3040 (m,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2970 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2935 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2870 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1610 (s, C=N), 1585 (s, C=C), 1565 (s), 1515 (s), 1460 (m), 1430 (m), 1380 (s), 1365 (w), 1330 (m), 1300 (s), 1250 (s), 1225 (m), 1175 (s), 1110 (m), 1080 (s), 1030 (s), 935 (w), 840 (s), 795 (m), 710 (w).

**<sup>1</sup>H NMR** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.12 ppm (t, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 6H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.31 (q, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, 4H, NCH<sub>2</sub>), 3.82 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.11 (br, 1H, NH), 6.87 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>), 7.24 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.1 ppm (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 41.9 (NCH<sub>2</sub>), 55.2 (OCH<sub>3</sub>), 113.7, 127.8 (CH<sub>arom.</sub>), 132.1 (*i*-C<sub>arom.</sub>), 159.7 (*i*-COCH<sub>3</sub>), 168.7 (C=N).

**MS** (70 eV): *m/z* (%) = 206 (28) [M<sup>+</sup>], 205 (93) [M<sup>+</sup>-1], 190 (4) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>-1], 177 (29) [M<sup>+</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>], 163 (18), 134 (100) [M<sup>+</sup>-N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>], 119 (20), 91 (26), 77 (17) [Ph<sup>+</sup>], 72 (33), 58 (41).

**Formel:** C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O

(M = 206.28 g/mol)

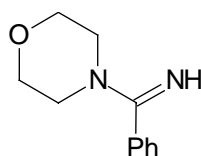
**Elementaranalyse:**

Ber. C 69.87 H 8.79 N 13.58

Gef. C 69.86 H 8.87 N 13.32

### F.2.1.8 1-Benzimidoyl-morpholin (32c)

Die Darstellung von **32c** erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A (F.2.1.1) aus 5.23 g (60.0 mmol) Morpholin und 6.19 g (60.0 mmol) Benzimidoyl.



**32c**

**Ausbeute:** 9.35 g (49.1 mmol, 82 %) **32c**, farbloses Öl Lit.:<sup>[181]</sup> 81 %

**Sdp:** 107 °C (0.5 hPa)

**IR** (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3300 cm<sup>-1</sup> (s, NH), 3260 (br, NH), 3040 (m, CH<sub>arom.</sub>), 2960 (s, CH<sub>aliph.</sub>), 2900 (s, CH<sub>aliph.</sub>), 2860 (s, CH<sub>aliph.</sub>), 1594 (s, C=N), 1570 (vs, C=C), 1450 (w), 1430 (s), 1190 (s), 1120 (s), 1020 (m), 845 (m), 790 (s), 720 (s).

**<sup>1</sup>H NMR** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.35 ppm (br, 4H, NCH<sub>2</sub>), 3.70 (br, 4H, OCH<sub>2</sub>), 6.67 (s, br, 1H, NH), 7.36 (m, 5H, CH<sub>arom.</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 46.4 ppm (NCH<sub>2</sub>), 66.4 (OCH<sub>2</sub>), 126.7, 128.4 (*o*-, *m*-CH<sub>arom.</sub>), 129.0 (*p*-CH<sub>arom.</sub>), 137.5 (*i*-C<sub>arom.</sub>), 169.6 (C=N).

**MS** (70 eV): *m/z* (%) = 191 (56) [M<sup>+</sup>+1], 104 (100) [PhCNH<sup>+</sup>], 88 (60), 86 (12) [NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sup>+</sup>], 77 (23) [Ph<sup>+</sup>], 70 (10), 51 (12) [C<sub>4</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>].



**Formel:** C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O

(M = 190.24 g/mol)

**Elementaranalyse:**

Ber. C 69.45 H 7.42 N 14.72

Gef. C 69.25 H 7.66 N 14.96

## F.2.2 Acylierung der *N*-Alkylamidine (5)

### F.2.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift A

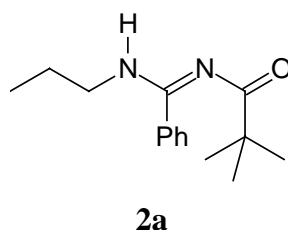
20.0 mmol *N*-Alkylamidin (5) werden in 25 mL 2 M Natronlauge vorgelegt. Bei 0 °C tropft man unter kräftigem Rühren eine Lösung aus 19.0 mmol Acylchlorid und 10 mL Aceton zu. Anschließend rührt man weitere 1.5 Stunden bei einer Temperatur von weniger als 10 °C. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt, sorgfältig mit Wasser gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

### F.2.2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift B

10.0 mmol *N*-Alkylamidin (5) und 10 mL 2 M Natronlauge werden vorgelegt. Bei 0 °C tropft man unter kräftigem Rühren eine Lösung aus 9.5 mmol Acylchlorid und 5 mL Aceton zu. Anschließend rührt man weitere 1.5 Stunden bei einer Temperatur von weniger als 10 °C. Die organische Phase wird abgetrennt, die wässrige Phase noch dreimal mit je 10 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert.

### F.2.2.3 *N*-Pivaloyl-*N'*-*n*-propylbenzamidin (2a)

Die Verbindung **2a** wird gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift A (F.2.2.1) aus 3.24 g (20.0 mmol) *N*-*n*-Propylbenzamidin (5a) und 2.29 g (19.0 mmol) Pivalinsäurechlorid dargestellt.



**Ausbeute:** 3.11 g (12.6 mmol, 66 %) **2a**, weißer Feststoff

**Smp.:** 73 °C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3215 \text{ cm}^{-1}$  (br, NH), 3060 (m,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 3035 (sh,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2965 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2880 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1605 (s, C=O/C=N), 1590 (vs, C=O/C=N), 1550 (vs, C=C), 1480 (s), 1445 (m), 1405 (s), 1365 (m), 1240 (w), 1220 (m), 1110 (m), 1060 (w), 930 (s), 780 (s), 750 (m).

**$^1\text{H}$  NMR** (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.93$  ppm (t,  $^3J = 7.4$  Hz, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.21 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.58 (br, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.28 (br, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 5.45 (br, NH), 7.38-7.49 (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 11.20 (br, NH).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.2$  ppm ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 23.5 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 27.8 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 41.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 46.9 ( $\text{NCH}_2$ ), 128.2 (*o*-, *m*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 130.1 (*p*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 135.0 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 160.1 (C=N), 175.9 (C=O).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 246 (2) [ $\text{M}^+$ ], 190 (12), 189 (100) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ ], 147 (13), 104 (16) [ $\text{PhCNH}^+$ ], 77 (3) [ $\text{Ph}^+$ ], 57 (7) [ $\text{C}_4\text{H}_9^+$ ].

**Formel:**  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$

(M = 246.35 g/mol)

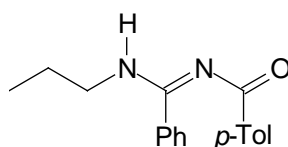
**Elementaranalyse:**

Ber. C 73.13 H 9.00 N 11.37

Gef. C 72.94 H 9.25 N 11.36

#### F.2.2.4 *N*-(4-Methylbenzoyl)-*N'*-*n*-propylbenzamidin (**2b**)

Zur Synthese von **2b** werden 1.62 g (10.0 mmol) *N*-*n*-Propylbenzamidin (**5a**) und 1.47 g (9.5 mmol) *p*-Toluoylchlorid nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift B (siehe F.2.2.2) umgesetzt. Die Reinigung erfolgt durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 200 °C bei  $3 \cdot 10^{-3}$  hPa).



**2b**

**Ausbeute:** 2.36 g (8.4 mmol, 89 %) **2b**, farbloses, hochviskoses Öl

**IR** (Film):  $\tilde{\nu} = 3280 \text{ cm}^{-1}$  (br, NH), 3085 (m,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 3060 (s,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 3030 (m,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2965 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2935 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2880 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1600 (vs, C=O/C=N), 1580 (vs), 1550 (s, C=C), 1530 (s), 1505 (s), 1435 (m), 1380 (s), 1315 (s), 1290 (m), 1160 (s), 1110 (w), 1080 (m), 920 (w), 840 (m), 790 (s), 765 (s), 750 (m).

**$^1\text{H NMR}$**  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.96 ppm (t,  $^3J$  = 7.4 Hz, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.62 (br, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.38 (s, 3H,  $\text{PhCH}_3$ ), 3.36 (br, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 5.50 (br, NH), 7.18 (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.25-8.14 (m, 7H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 11.69 (br, NH).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 11.2 ppm ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 21.5 ( $\text{PhCH}_3$ ), 23.7 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 47.3 ( $\text{NCH}_2$ ), 126.8, 128.4, 128.6, 129.1 (*o*-, *m*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 130.4 (*p*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 134.9, 142.0 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 160.1 (C=N), 170.5 (C=O).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 280 (52) [ $\text{M}^+$ ], 279 (33) [ $\text{M}^+-1$ ], 237 (22) [ $\text{M}^+-\text{C}_3\text{H}_7$ ], 189 (21) [ $\text{M}^+-\text{Tol}$ ], 119 (100) [ $\text{TolCO}^+$ ], 104 (42) [ $\text{PhCNH}^+$ ], 91 (49) [ $\text{Tol}^+$ ], 77 (3) [ $\text{Ph}^+$ ], 58 (24).

**Formel:**  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$

( $M$  = 280.36 g/mol)

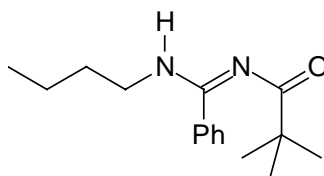
**Elementaranalyse:**

Ber. C 77.11 H 7.19 N 9.99

Gef. C 76.79 H 7.17 N 9.96

### F.2.2.5 *N*-Pivaloyl-*N'*-*n*-butylbenzamidin (2c)

Analog zur allgemeinen Arbeitsvorschrift B (F.2.2.2) wird die Verbindung **2c** aus 1.76 g (10.0 mmol) *N*-*n*-Butylbenzamidin (**5b**) und 1.15 g (9.5 mmol) Pivalinsäurechlorid dargestellt. Die Reinigung erfolgt durch Kugelrohrdestillation (Ofentemperatur 180 °C bei 0.01 hPa).



**2c**

**Ausbeute:** 2.11 g (8.1 mmol, 85 %) **2c**, weißer Feststoff

**Smp.:** 43 °C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3270  $\text{cm}^{-1}$  (br, NH), 3090 (m,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 3065 (m,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 3035 (sh,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2960 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2930 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2870 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1610 (s, C=O/C=N), 1590 (vs, C=O/C=N), 1550 (s, C=C), 1480 (m), 1435 (m), 1390 (s), 1230 (m), 1140 (w), 1110 (s), 1020 (w), 910 (m), 770 (s), 750 (m), 700 (s).

**$^1\text{H}$  NMR** (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.89 ppm (br, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.21 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.35 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.55 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.31 (br, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 5.35 (br, NH), 7.37-7.49 (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 11.24 (br, NH).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 13.5 ppm ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 19.8 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 27.8 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 32.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 41.5 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 45.0 ( $\text{NCH}_2$ ), 127.7, 128.2 (*o*-, *m*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 130.1 (*p*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 135.0 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 160.1 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 176.2 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 261 (23) [ $\text{M}^++1$ ], 260 (70) [ $\text{M}^+$ ], 259 (29) [ $\text{M}^+-1$ ], 203 (100) [ $\text{M}^+-\text{C}_4\text{H}_9$ ], 147 (23), 105 (3), 104 (26) [ $\text{PhCNH}^+$ ], 77 (10) [ $\text{Ph}^+$ ], 57 (19) [ $\text{C}_4\text{H}_9^+$ ], 51 (7) [ $\text{C}_4\text{H}_3^+$ ].

**Formel:**  $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$

( $M$  = 260.37 g/mol)

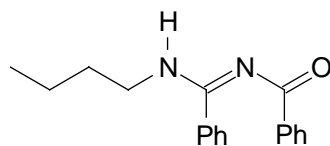
**Elementaranalyse:**

Ber. C 73.81 H 9.29 N 10.76

Gef. C 73.62 H 9.13 N 10.67

### F.2.2.6 *N*-Benzoyl-*N'*-*n*-butylbenzamidin (**2d**)

Die Darstellung von **2d** erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift B (siehe F.2.2.2) aus 1.76 g (10.0 mmol) *N*-*n*-Butylbenzamidin (**5b**) und 1.34 g (9.5 mmol) Benzoylchlorid. Zur Reinigung wird eine Kugelrohrdestillation durchgeführt (Ofentemperatur 180 °C bei  $2 \cdot 10^{-3}$  hPa).



**2d**

**Ausbeute:** 2.35 g (8.4 mmol, 88 %) **2d**, weißer Feststoff

**Smp.:** 55 °C

**IR** (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3275  $\text{cm}^{-1}$  (br, NH), 3085 (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 3065 (m,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 3025 (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2960 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2930 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2870 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1590 (s,  $\text{C}=\text{O}/\text{C}=\text{N}$ ), 1565 (s,  $\text{C}=\text{C}$ ), 1445 (m), 1435 (m), 1380 (s), 1310 (m), 1290 (s), 1163 (m), 1065 (w), 1025 (m), 875 (m), 795 (m), 715 (s).

**$^1\text{H}$  NMR** (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.89 ppm (br, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.38 (br, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.57 (br, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.39 (br, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 5.45 (br, NH), 7.31-8.26 (m, 10H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 11.54 (br, NH).

$^{13}\text{C}$  NMR (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.0$  ppm ( $\text{CH}_3$ ), 20.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 32.9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 45.8 ( $\text{NCH}_2$ ), 127.7-138.3 ( $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 170.9 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 180.0 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 280 (32) [ $\text{M}^+$ ], 251 (8) [ $\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$ ], 237 (17) [ $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$ ], 203 (20) [ $\text{M}^+ - \text{Ph}$ ], 130 (14), 105 (100) [ $\text{PhCO}^+$ ], 77 (66) [ $\text{Ph}^+$ ], 72 (20) [ $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}^+$ ].

Formel:  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$

( $M = 280.36$  g/mol)

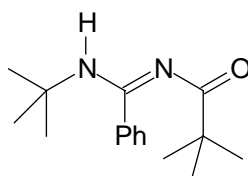
Elementaranalyse:

Ber. C 77.11 H 7.19 N 9.99

Gef. C 76.80 H 7.04 N 9.87

### F.2.2.7 *N*-Pivaloyl-*N'*-*tert*-butylbenzamidin (2e)

Die Verbindung **2e** wird entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift A (F.2.2.1) aus 3.52 g (20.0 mmol) *N*-*tert*-Butylbenzamidin (**5c**) und 2.29 g (19.0 mmol) Pivalinsäurechlorid dargestellt.



**2e**

Ausbeute: 4.78 g (18.4 mmol, 97 %) **2e**, weißer Feststoff

Smp.: 127 °C

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3270$   $\text{cm}^{-1}$  (s, NH), 3070 (m,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 3035 (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2970 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2930 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2910 (w,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1630 (vs,  $\text{C}=\text{O}/\text{C}=\text{N}$ ), 1590 (s,  $\text{C}=\text{O}/\text{C}=\text{N}$ ), 1535 (s,  $\text{C}=\text{C}$ ), 1475 (m), 1395 (s), 1360 (m), 1295 (m), 1195 (s), 1040 (w), 1020 (m), 930 (s), 840 (w), 775 (m), 765 (s), 745 (m).

$^1\text{H}$  NMR (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.17$  ppm (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.47 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 4.99 (br, NH), 5.35 (br, NH), 7.32-7.34 (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 27.7$  ppm ( $\text{CH}_3$ ), 28.6 ( $\text{CH}_3$ ), 41.0, 52.8 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 126.9, 128.3 (*o*-, *m*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 129.8 (*p*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 136.6 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 159.6 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 190.0 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 260 (1) [ $\text{M}^+$ ], 203 (74) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ ], 147 (100) [ $\text{M}^+ - 2\text{C}_4\text{H}_9 + 1$ ], 104 (17) [ $\text{PhCNH}^+$ ], 77 (3) [ $\text{Ph}^+$ ], 57 (24) [ $\text{C}_4\text{H}_9^+$ ].

**Formel:** C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O

(M = 260.37 g/mol)

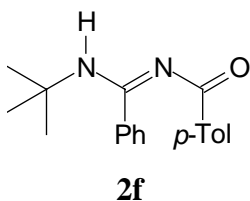
**Elementaranalyse:**

Ber. C 73.81 H 9.29 N 10.76

Gef. C 73.62 H 9.13 N 10.67

**F.2.2.8 N-(4-Methylbenzoyl)-N'-tert.-butylbenzamidin (2f)**

Die Darstellung von **2f** erfolgt nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A (F.2.2.1) aus 3.52 g (20.0 mmol) *N*-*tert.*-Butylbenzamidin (**5c**) und 2.94 g (19.0 mmol) *p*-Toluoylchlorid.

**Ausbeute:** 4.92 g (16.7 mmol, 88 %) **2f**, weißer Feststoff**Smp.:** 178 °C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3240 cm<sup>-1</sup> (br, NH), 3095 (s, CH<sub>arom.</sub>), 3060 (m, CH<sub>arom.</sub>), 3035 (sh, CH<sub>arom.</sub>), 2990 (s, CH<sub>aliph.</sub>), 2965 (s, CH<sub>aliph.</sub>), 2930 (m, CH<sub>aliph.</sub>), 1610 (vs, C=O/C=N), 1585 (vs, C=O/C=N), 1565 (s, C=C), 1535 (s), 1500 (s), 1470 (m), 1385 (s), 1360 (m), 1310 (s), 1295 (s), 1160 (m), 1110 (w), 1020 (m), 900 (s), 810 (s), 795 (m), 700 (s).

**<sup>1</sup>H NMR** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.54 ppm (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 2.37 (s, 3H, PhCH<sub>3</sub>), 5.22 (br, 1H, NH), 7.18 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>), 7.26-7.33 (m, 5H, CH<sub>arom.</sub>), 7.96 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 21.4 ppm (PhCH<sub>3</sub>), 28.7 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 53.0 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 127.1, 128.4, 128.6, 129.4 (*o*-, *m*-CH<sub>arom.</sub>), 130.0 (*p*-CH<sub>arom.</sub>), 134.5, 136.0, 141.7 (*i*-C<sub>arom.</sub>), 160.0 (C=N), 176.3 (C=O).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 294 (24) [M<sup>+</sup>], 239 (10), 237 (41) [M<sup>+</sup>-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>], 209 (17), 175 (5) [M<sup>+</sup>-TolCO], 119 (100) [TolCO<sup>+</sup>], 107 (31), 104 (23) [PhCNH<sup>+</sup>], 91 (43) [Tol<sup>+</sup>], 77 (10) [Ph<sup>+</sup>], 57 (12) [C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>], 51 (6) [C<sub>4</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>].

**Formel:** C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O

(M = 294.39 g/mol)

**Elementaranalyse:**

Ber. C 77.52 H 7.53 N 9.52

Gef. C 77.40 H 7.34 N 9.54

## F.3 Synthese von Oxadiaziniumsalzen

### F.3.1 2,4,6-Triphenyl-1-oxa-3,5-diazinium-pentachlorostannat (7)

Die Darstellung erfolgt nach Literaturvorschriften.<sup>[39,40]</sup>

In einem ausgeheizten und mit Argon gespülten Schlenkkolben werden 10.31 g (0.1 mol) Benzonitril und 28.11 g (0.2 mol) Benzoylchlorid vorgelegt. Nach Zugabe von 26.05 g (0.1 mol) Zinntetrachlorid wird das Gemisch langsam auf 150 °C erwärmt, wobei sich zunächst ein farbloser Niederschlag bildet. Dieser löst sich nach einiger Zeit wieder auf, und es fällt ein intensiv gelber Feststoff aus. Nach 1 Stunde bei 150 °C wird abgekühlt und der Niederschlag abgesaugt. Das Reaktionsprodukt wird mehrfach mit absolutem Chloroform gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 28.31 g (46.6 mmol, 93 %) **7**, gelber Feststoff Lit.:<sup>[40]</sup> 95 %

Die spektroskopischen Daten entsprechen den Literaturwerten.<sup>[39,40]</sup>

**Formel:** C<sub>21</sub>H<sub>15</sub>Cl<sub>5</sub>N<sub>2</sub>OSn (M = 607.31 g/mol)

### F.3.2 2-Dimethylamino-4,6-diphenyl-1-oxa-3,5-diazinium-pentachlorostannat (13)

Entsprechend einer Literaturvorschrift wird das Oxadiaziniumsalz **13** synthetisiert.<sup>[49]</sup>

In einem ausgeheizten und mit Argon gespülten Schlenkkolben werden 10.31 g (0.10 mol) Benzonitril und 5.38 g (0.05 mol) Dimethylcarbamoylchlorid in 35 mL absolutem Chloroform vorgelegt. Bei 0 °C werden langsam 13.03 g (0.05 mol) Zinntetrachlorid zugegeben. Man rührt und läßt auf Raumtemperatur erwärmen. Ein farbloser Niederschlag fällt aus, der sich nach etwa zwei Stunden wieder auflöst. Nach zwei Tagen Rühren bei Raumtemperatur wird der gebildete hellgelbe Niederschlag abgesaugt und mehrfach mit absolutem Chloroform gewaschen.

**Ausbeute:** 16.11 g (28.1 mmol, 56 %) **13**, gelber Feststoff Lit.:<sup>[49]</sup> 60 %

Die spektroskopischen Daten entsprechen den Literaturwerten.<sup>[49]</sup>

**Formel:** C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>Cl<sub>5</sub>N<sub>3</sub>OSn (M = 574.28 g/mol)

### F.3.3 2,4-Bis(dimethylamino)-6-phenyl-1-oxa-3,5-diazinium-pentachlorostannat (14)

Die Synthese von **14** erfolgt gemäß einer Literaturvorschrift.<sup>[48,49]</sup> Dazu werden in einem ausgeheizten und mit Argon gespülten Schlenkkolben 7.01 g (0.10 mol) Dimethylcyanamid und 7.03 g (0.05 mol) Benzoylchlorid in 40 mL absolutem Chloroform vorgelegt. Bei -5 °C werden 13.03 g (0.05 mol) Zinntetrachlorid zugegeben. Nach beendeter Zugabe läßt man auftauen und rührt zwei Tage bei Raumtemperatur. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und aus Acetonitril umkristallisiert.

**Ausbeute:** 16.52 g (30.5 mmol, 61 %) **14**, weißer Feststoff Lit.:<sup>[49]</sup> 74 %

Die spektroskopischen Daten sind der Literatur zu entnehmen.<sup>[48,49]</sup>

**Formel:** C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>Cl<sub>5</sub>N<sub>4</sub>OSn (M = 541.25 g/mol)

### F.3.4 2,4,6-Tris(dimethylamino)-1-oxa-3,5-diazinium-chlorid (15)

In Anlehnung an Literaturvorschriften wird **15** synthetisiert.<sup>[49-51]</sup> Es werden 7.01 g (0.10 mol) Dimethylcyanamid und 5.38 g (0.05 mol) Dimethylcarbamoylechlorid vorgelegt. Die Lösung wird langsam auf 170 °C erwärmt. Nach 15 Minuten läßt man die Lösung auf Raumtemperatur erkalten, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt. Der Niederschlag wird in Dichlormethan aufgenommen. Das Produkt wird aus dieser Lösung mit Diethylether ausgefällt.

**Ausbeute:** 8.33 g (33.6 mmol, 67 %) **15**, weißer Feststoff Lit.:<sup>[49]</sup> 20 %

Die spektroskopischen Daten entsprechen den Literaturdaten.<sup>[49,50]</sup>

**Formel:** C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>5</sub>O (M = 247.72 g/mol)

## F.4 Phenylsubstituierte Oligonitrile

### F.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift A

Eine Suspension von 3.04 g (5.0 mmol) 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-oxadiazinium-pentachlorostannat (**7**) in 25 mL absolutem Dichlormethan wird bei 0 °C mit zwei Äquivalenten (10.0 mmol) eines Amins oder Amidins versetzt. Man rührt und läßt über Nacht auf



Raumtemperatur erwärmen. Bei 0 °C werden 40 mL eiskalte 1 M Natronlauge zum Reaktionsgemisch gegeben. Die organische Phase wird abgetrennt, und die wäßrige Phase wird noch dreimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch oder durch Umkristallisation gereinigt.

#### F.4.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift B

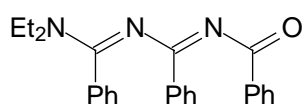
In einem ausgeheizten und mit Argon gespülten Schlenkkolben werden 5.0 mmol des Amins oder Amidins in 25 mL absolutem Tetrahydrofuran vorgelegt. Die Lösung wird auf -78 °C abgekühlt, und unter Rühren werden 3.1 mL (5.0 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M Lösung in *n*-Hexan) zugetropft. Man läßt auftauen und rührt weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur.

Bei -78 °C werden im Argongegenstrom 3.04 g (5.0 mmol) 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-oxadiazinium-pentachlorostannat (**7**) portionsweise zugegeben. Man rührt und läßt über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Bei 0 °C werden 40 mL eiskalte 1 M Natronlauge zum Reaktionsgemisch gegeben. Die organische Phase wird abgetrennt, und die wäßrige Phase wird noch dreimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt

#### F.4.3 1-Oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatriene

##### F.4.3.1 6-Diethylamino-2,4,6-triphenyl-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien (**8a**)

Die Darstellung von **8a** erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift A (siehe F.4.1) aus 3.04 g (5.0 mmol) 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-oxadiazinium-pentachlorostannat (**7**) und 0.73 g (10.0 mmol) Diethylamin. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel Petrolether/Essigester 2:1 mit 2 % Triethylamin).



**8a**

**Ausbeute:** 1.74 g (4.5 mmol, 91 %) **8a**, hellgelber Feststoff

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.44 (PE/EE 2:1 + 2 % TEA)

**Smp.:** 120 °CLit.:<sup>[182]</sup> 121 °C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3065 \text{ cm}^{-1}$  (m,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 3030 (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2965 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2935 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2870 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1630 (vs, C=O/C=N), 1560 (vs, C=C<sub>arom.</sub>), 1540 (vs, C=C<sub>arom.</sub>), 1500 (s), 1445 (s), 1380 (w), 1330 (m), 1270 (s), 1215 (m), 1170 (w), 1095 (w), 1080 (w), 1040 (m), 1020 (s), 930 (w), 890 (m), 850 (w), 815 (s), 770 (s), 725 (s), 700 (vs).

**<sup>1</sup>H NMR** (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.15$  ppm (br, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.16 (br, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.49 (br, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 6.95-7.41 (m, 11H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.79 (m, 2H, *o*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.91 (m, 2H, *o*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ).

**<sup>13</sup>C NMR** (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 12.5$  ppm ( $\text{CH}_3$ ), 14.0 ( $\text{CH}_3$ ), 42.7, 43.6 ( $\text{NCH}_2$ ), 127.6, 128.7, 129.1, 129.3 (*o*-, *m*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 130.6, 131.3 (*p*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 133.0, 135.9, 137.8 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 160.4, 163.1 (C=N), 179.1 (C=O).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 383 (27) [ $\text{M}^+$ ], 312 (5) [ $\text{M}^+ - \text{N}(\text{Et})_2$ ], 306 (15) [ $\text{M}^+ - \text{Ph}$ ], 278 (25) [ $\text{M}^+ - \text{PhCO}$ ], 209 (15) [ $\text{PhCNHCOPh}^+$ ], 180 (16), 175 (16) [ $\text{M}^+ - \text{PhCNPhCO}$ ], 132 (33), 105 (100) [ $\text{PhCO}^+$ ], 104 (91) [ $\text{PhCO}^+ - 1$ ], 77 (43) [ $\text{Ph}^+$ ], 72 (27) [ $\text{N}(\text{Et})_2^+$ ].

**Formel:**  $\text{C}_{25}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}$ 

(M = 383.49 g/mol)

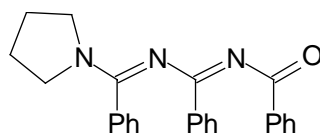
**Elementaranalyse:**

Ber. C 78.30 H 6.57 N 10.96

Gef. C 78.19 H 6.48 N 10.91

#### F.4.3.2 6-Pyrrolidino-2,4,6-triphenyl-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien (**8b**)

Die Verbindung **8b** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A (siehe F.4.1) aus 3.04 g (5.0 mmol) 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-oxadiazinium-pentachlorostannat (**7**) und 0.71 g (10.0 mmol) Pyrrolidin dargestellt. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (Laufmittel Petrolether/*tert.*-Butylmethylether 1:2 mit 2 % Triethylamin).

**8b****Ausbeute:** 1.01 g (2.6 mmol, 53 %) **8b**, hellgelber Feststoff**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.34 (PE/TBME 1:2 + 2 % TEA)**Smp.:** 168 °C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3050 \text{ cm}^{-1}$  (m,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 3025 (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2980 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2920 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2880 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1660 (vs, C=O/C=N), 1610 (s, C=O/C=N), 1585 (vs, C=C<sub>arom.</sub>), 1570 (s), 1500 (m), 1450 (s), 1345 (m), 1315 (s), 1290 (m), 1265 (s), 1250 (s), 1160 (m), 1100 (w), 1045 (m), 1015 (m), 1000 (w), 855 (w), 790 (m), 770 (s), 725 (s).

**<sup>1</sup>H NMR** (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.92$  ppm (br, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.26 (br, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 3.67 (br, 2H,  $\text{NCH}_2$ ), 6.96-7.41 (m, 11H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.75 (m, 2H, *o*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 8.04 (m, 2H, *o*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ).

**<sup>13</sup>C NMR** (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 24.7$  ppm ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 25.9 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 48.2, 49.9 ( $\text{NCH}_2$ ), 127.5, 127.7, 127.9, 128.9, 129.0 (*o*-, *m*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 130.7, 131.2 (*p*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 133.4, 136.2, 137.9 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 160.2, 163.4 (C=N), 178.6 (C=O).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 381 (12) [ $\text{M}^+$ ], 311 (6) [ $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8\text{N}$ ], 276 (27) [ $\text{M}^+ - \text{PhCO}$ ], 209 (14) [ $\text{PhCNHCOPh}^+$ ], 173 (14) [ $\text{M}^+ - \text{PhCNPhCO}$ ], 132 (25), 105 (100) [ $\text{PhCO}^+$ ], 104 (85) [ $\text{PhCO}^+ - 1$ ], 77 (57) [ $\text{Ph}^+$ ], 70 (36) [ $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+$ ], 56 (11) [ $\text{C}_4\text{H}_8^+$ ], 51 (10) [ $\text{C}_4\text{H}_3^+$ ].

**Formel:**  $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}$

( $M = 381.47 \text{ g/mol}$ )

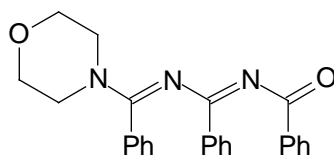
**Elementaranalyse:**

Ber. C 78.71 H 6.08 N 11.02

Gef. C 78.58 H 6.03 N 10.83

#### F.4.3.3 6-Morpholino-2,4,6-triphenyl-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien (**8c**)

Zur Synthese von **8c** werden entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift A (F.4.1) 3.04 g (5.0 mmol) 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-oxadiazinium-pentachlorostannat (**7**) und 0.87 g (10.0 mmol) Morpholin umgesetzt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel Petrolether/Diethylether 1:3 mit 2 % Triethylamin).



**8c**

**Ausbeute:** 1.53 g (3.8 mmol, 77 %) **8c**, hellgelber Feststoff Lit.:<sup>[41]</sup> 75 %

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.49 (PE/DE 1:3 + 2 % TEA)

**Smp.:** 164 °C

Lit.:<sup>[41]</sup> 163 °C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3055 \text{ cm}^{-1}$  (m,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ),  $3025$  (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ),  $2985$  (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ),  $2905$  (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ),  $2865$  (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ),  $1630$  (vs,  $\text{C=O/C=N}$ ),  $1590$  (s,  $\text{C=C}_{\text{arom.}}$ ),  $1575$  (s),  $1550$  (vs),  $1495$  (s),  $1475$  (s),  $1445$  (m),  $1360$  (m),  $1325$  (s),  $1300$  (s),  $1255$  (s),  $1155$  (w),  $1110$  (s),  $1030$  (m),  $1015$  (s),  $930$  (m),  $870$  (w),  $815$  (m),  $775$  (s),  $730$  (m),  $715$  (s),  $700$  (vs).

**$^1\text{H NMR}$**  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.45$  ppm (br, 4H,  $\text{CH}_2$ ),  $3.68$  (br, 4H,  $\text{CH}_2$ ),  $7.00$ - $7.42$  (m, 11H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ),  $7.77$  (m, 2H, *o*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ),  $7.94$  (m, 2H, *o*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 46.1$  ppm ( $\text{NCH}_2$ ),  $47.0$  ( $\text{NCH}_2$ ),  $66.6$  ( $\text{OCH}_2$ ),  $127.7$ ,  $127.9$ ,  $128.2$ ,  $128.4$ ,  $128.7$ ,  $129.1$  (*o*-, *m*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ),  $130.1$ ,  $130.9$ ,  $131.6$  (*p*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ),  $131.7$ ,  $135.5$ ,  $136.9$  (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ),  $160.7$ ,  $162.8$  ( $\text{C=N}$ ),  $179.1$  ( $\text{C=O}$ ).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) =  $397$  (18) [ $\text{M}^+$ ],  $320$  (16) [ $\text{M}^+$ -Ph],  $311$  (13) [ $\text{M}^+$ - $\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O}$ ],  $292$  (24) [ $\text{M}^+$ -PhCO],  $209$  (12),  $105$  (100) [ $\text{PhCO}^+$ ],  $104$  (50) [ $\text{PhCO}^+-1$ ],  $103$  (11) [ $\text{PhCN}^+$ ],  $86$  (14) [ $\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{O}^+$ ],  $77$  (66) [ $\text{Ph}^+$ ],  $56$  (10) [ $\text{C}_4\text{H}_8^+$ ],  $51$  (9) [ $\text{C}_4\text{H}_3^+$ ].

**Formel:**  $\text{C}_{25}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$

( $M = 397.47$  g/mol)

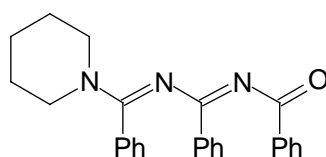
**Elementaranalyse:**

Ber. C 75.55 H 5.83 N 10.57

Gef. C 75.68 H 5.63 N 10.53

#### F.4.3.4 6-Piperidino-2,4,6-triphenyl-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien (**8d**)

Analog zur Arbeitsvorschrift A (F.4.1) wird die Verbindung **8d** aus 3.04 g (5.0 mmol) 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-oxadiazinium-pentachlorostannat (**7**) und 0.85 g (10.0 mmol) Piperidin dargestellt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt durch Umkristallisation aus Essigester.



**8d**

**Ausbeute:** 1.33 g (3.4 mmol, 67 %) **8d**, hellgelber Feststoff Lit.:<sup>[41]</sup> 71 %

**Smp.:** 174 °C

Lit.:<sup>[41]</sup> 173 °C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3055 \text{ cm}^{-1}$  (m,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ),  $3025$  (m,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ),  $2940$  (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ),  $2895$  (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ),  $2855$  (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ),  $1625$  (vs,  $\text{C=O/C=N}$ ),  $1590$  (s,  $\text{C=O/C=N}$ ),  $1575$  (s,  $\text{C=C}_{\text{arom.}}$ ),

1550 (vs), 1520 (s), 1450 (s), 1365 (w), 1330 (m), 1250 (s), 1230 (m), 1105 (w), 1040 (m), 1005 (s), 925 (m), 850 (w), 810 (m), 775 (s), 725 (m), 710 (s), 700 (s).

$^1\text{H NMR}$  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.62 ppm (br, 6H,  $(\text{CH}_2)_3$ ), 3.43 (br, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 7.01-7.37 (m, 11H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.76 (m, 2H,  $o\text{-CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.98 (m, 2H,  $o\text{-CH}_{\text{arom.}}$ ).

$^{13}\text{C NMR}$  (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 24.5 ppm ( $\text{CH}_2$ ), 25.9 ( $\text{CH}_2$ ), 48.0 (br,  $\text{NCH}_2$ ), 127.6, 128.2, 128.8, 129.1, 129.7 ( $o\text{-}$ ,  $m\text{-CH}_{\text{arom.}}$ ), 130.7, 131.3 ( $p\text{-CH}_{\text{arom.}}$ ), 132.5, 136.0, 137.7 ( $i\text{-C}_{\text{arom.}}$ ), 161.1, 163.3 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 178.8 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 395 (9) [ $\text{M}^+$ ], 290 (32) [ $\text{M}^+ - \text{PhCO}$ ], 209 (13) [ $\text{PhCNHCOPh}^+$ ], 187 (13) [ $\text{M}^+ - \text{PhCNPhCO}$ ], 132 (27), 105 (100) [ $\text{PhCO}^+$ ], 104 (93) [ $\text{PhCO}^+ - 1$ ], 103 (15) [ $\text{PhCN}^+$ ], 84 (85) [ $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}^+$ ], 77 (65) [ $\text{Ph}^+$ ], 56 (13) [ $\text{C}_4\text{H}_8^+$ ], 51 (14) [ $\text{C}_4\text{H}_3^+$ ].

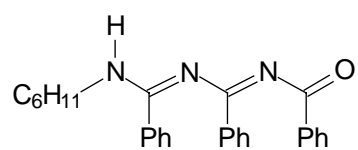
**Formel:**  $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}$  (M = 395.50 g/mol)

**Elementaranalyse:** Ber. C 78.96 H 6.37 N 10.62

Gef. C 78.47 H 6.30 N 10.50

#### F.4.3.5 6-Cyclohexylamino-2,4,6-triphenyl-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien (8e)

Die Verbindung **8e** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift B (F.4.2) aus 3.04 g (5.0 mmol) 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-oxadiazinium-pentachlorostannat (**7**) und 0.50 g (5.0 mmol) Cyclohexylamin dargestellt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch (Laufmittel Petrolether/*tert.*-Butylmethylether 2:3).



**8e**

**Ausbeute:** 0.99 g (2.4 mmol, 48 %) **8e**, weißer Feststoff

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.44 (PE/TBME 2:3)

**Smp:** 162 °C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3320 \text{ cm}^{-1}$  (br, NH), 3055 (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2990 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2930 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2850 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1600 (s, C=O/C=N), 1570 (s, C=C<sub>arom.</sub>), 1515 (s), 1490 (m), 1445 (m), 1380 (m), 1365 (m), 1315 (m), 1280 (m), 1260 (m), 1065 (w), 895 (m), 770 (s), 700 (s).

**<sup>1</sup>H NMR** (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.14\text{-}2.13$  ppm (m, 11H,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 3.75 (br, NH), 5.10 (br, NH), 7.01-8.10 (m, 15H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ).

**<sup>13</sup>C NMR** (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 24.8$  ppm ( $\text{CH}_2$ ), 25.2, 25.3, 26.0, 33.0 ( $\text{CH}_2$ ), 51.6 (NCH), 127.7-137.5 ( $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 158.0, 163.0 (C=N), 179.8 (C=O).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 409 (22) [ $\text{M}^+$ ], 332 (6) [ $\text{M}^+\text{-Ph}$ ], 304 (14) [ $\text{M}^+\text{-PhCO}$ ], 225 (10), 201 (54), 185 (28), 105 (100) [ $\text{PhCO}^+$ ], 104 (90) [ $\text{PhCNH}^+$ ], 98 (26) [ $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}^+$ ], 77 (41) [ $\text{Ph}^+$ ], 51 (12) [ $\text{C}_4\text{H}_3^+$ ].

**Formel:**  $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}$

(M=409.53 g/mol)

**Elementaranalyse:**

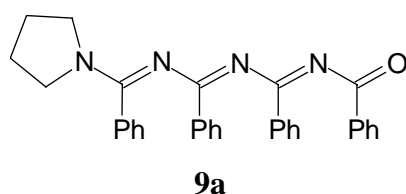
Ber. C 79.19 H 6.65 N 10.26

Gef. C 79.12 H 6.66 N 10.25

#### F.4.4 1-Oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraene

##### F.4.4.1 8-Pyrrolidino-2,4,6,8-tetraphenyl-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen (9a)

Die Darstellung von **9a** erfolgt gemäß der allgemeinen Arbeitsvorschrift A (siehe F.4.1) aus 3.04 g (5.0 mmol) 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-oxadiazinium-pentachlorostannat (**7**) und 1.74 g (10.0 mmol) 1-Benzimidoyl-pyrrolidin (**10**).<sup>[21]</sup> Als zusätzliche Hilfsbase wird 0.51 g (5.0 mmol) Triethylamin zur Reaktionsmischung gegeben. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch (Laufmittel Diethylether/Petrolether 2:1 mit 2 % Triethylamin).



**Ausbeute:** 1.31 g (2.7 mmol, 54 %) **9a**, gelber Feststoff

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.30 (DE/PE 2:1 + 2 % TEA)

**Smp.:** 188 °C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3055  $\text{cm}^{-1}$  (m,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 3030 (m,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2965 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2870 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1645 (s, C=O/C=N), 1605 (s), 1565 (vs, C=C<sub>arom.</sub>), 1520 (m, C=C<sub>arom.</sub>), 1470 (s), 1440 (m), 1315 (s), 1260 (m), 1240 (m), 1200 (m), 1150 (w), 1060 (m), 1020 (m), 840 (w), 820 (m), 770 (s), 720 (s).

**<sup>1</sup>H NMR** (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.67 ppm (m, br, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.06 (m, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 6.88-7.43 (m, 14H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.78 (m, 4H, *o*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 8.13 (m, 2H, *o*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ).

**<sup>13</sup>C NMR** (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 24.5 ppm ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 25.7 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ), 47.6, 49.6 ( $\text{NCH}_2$ ), 127.5, 127.7, 128.6, 129.4 (*o*-, *m*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 130.4, 130.5, 131.5 (*p*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 133.3, 135.9, 136.0, 137.4 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 159.0, 161.2, 162.2 (C=N), 178.0 (C=O).

**MS** (ESI, Chloroform/Methanol):  $m/z$  (%) = 485 (50) [ $\text{M}^+ + 1$ ], 311 (100) [ $\text{M}^+ - \text{PhCN}_2\text{C}_4\text{H}_8$ ], 208 (45) [ $\text{PhCNCOPh}^+$ ], 105 (63) [ $\text{PhCO}^+$ ].

**Formel:**  $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}$

(M = 484.60 g/mol)

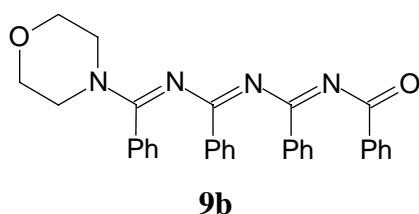
**Elementaranalyse:**

Ber. C 79.31 H 5.82 N 11.56

Gef. C 79.09 H 6.17 N 11.35

#### F.4.4.2 8-Morpholino-2,4,6,8-tetraphenyl-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen (9b)

Zur Synthese von **9b** werden entsprechend der allgemeinen Arbeitsvorschrift A (F.4.1) 3.04 g (5.0 mmol) 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-oxadiazinium-pentachlorostannat (**7**) und 0.95 g (5.0 mmol) 1-Benzimidoyl-morpholin (**32c**) umgesetzt. Als Hilfsbase wird 0.51 g (5.0 mmol) Triethylamin zugegeben. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel Petrolether/Diethylether 2:3 mit 2 % Triethylamin).



**Ausbeute:** 1.28 g (2.6 mmol, 51 %) **9b**, gelber Feststoff

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.20 (PE/DE 2:3 + 2 % TEA)

**Smp.:** 169 °C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3065 cm<sup>-1</sup> (m, CH<sub>arom.</sub>), 3025 (w, CH<sub>arom.</sub>), 2970 (s, CH<sub>aliph.</sub>), 2925 (m, CH<sub>aliph.</sub>), 2845 (s, CH<sub>aliph.</sub>), 1640 (vs, C=O/C=N), 1595 (vs, C=C<sub>arom.</sub>), 1570 (vs, C=C<sub>arom.</sub>), 1540 (s, C=C<sub>arom.</sub>), 1450 (m), 1310 (s), 1260 (s), 1165 (w), 1115 (s), 1055 (m), 1020 (s), 1000 (m), 930 (w), 860 (m), 830 (m), 790 (m), 770 (s), 710 (s).

**<sup>1</sup>H NMR** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.13 ppm (m, br, 4H, NCH<sub>2</sub>), 3.47 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>), 6.89-7.45 (m, 14H, CH<sub>arom.</sub>), 7.69 (m, 2H, *o*-CH<sub>arom.</sub>), 7.75 (m, 2H, *o*-CH<sub>arom.</sub>), 8.09 (m, 2H, *o*-CH<sub>arom.</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 46.9 ppm (br, NCH<sub>2</sub>), 66.4, 66.6 (OCH<sub>2</sub>), 127.7, 128.5, 129.4 (*o*-, *m*-CH<sub>arom.</sub>), 129.8, 130.7, 130.8, 131.8 (*p*-CH<sub>arom.</sub>), 135.5, 135.7, 136.9 (*i*-C<sub>arom.</sub>), 159.8, 161.1, 161.8 (C=N), 178.3 (C=O).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 501 (5) [M<sup>+</sup>+1], 500 (12) [M<sup>+</sup>], 423 (7) [M<sup>+</sup>-Ph], 395 (11) [M<sup>+</sup>-PhCO], 292 (10) [M<sup>+</sup>-PhCNCOPh], 189 (10) [PhCN<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sup>+</sup>], 180 (31), 117 (18), 105 (100) [PhCO<sup>+</sup>], 86 (12) [NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sup>+</sup>], 77 (63) [Ph<sup>+</sup>], 56 (12) [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub><sup>+</sup>], 51 (14) [C<sub>4</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>].

**MS** (ESI, Chloroform/Methanol):  $m/z$  (%) = 501 (25) [M<sup>+</sup>+1], 311 (100) [M<sup>+</sup>-PhCN<sub>2</sub>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O], 208 (20) [PhCNCOPh<sup>+</sup>], 105 (40) [PhCO<sup>+</sup>].

**Formel:** C<sub>32</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>

(M = 500.59 g/mol)

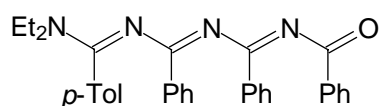
**Elementaranalyse:**

Ber. C 76.78 H 5.64 N 11.19

Gef. C 76.54 H 5.92 N 11.20

#### F.4.4.3 8-Diethylamino-2,4,6-triphenyl-8-(*p*-tolyl)-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen (9c)

Analog zur Arbeitsvorschrift B (F.4.2) wird die Verbindung **9c** aus 3.04 g (5.0 mmol) 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-oxadiazinium-pentachlorostannat (**7**) und 0.95 g (5.0 mmol) *N,N*-Diethyl-4-methylbenzamidin (**32a**) dargestellt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch (Laufmittel Cyclohexan/*tert.*-Butylmethylether 3:1).



**9c**



**Ausbeute:** 1.24 g (2.5 mmol, 50 %) **9c**, gelber Feststoff

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.16 (CH/TBME 3:1)

**Smp.:** 129 °C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3080 \text{ cm}^{-1}$  (w, CH<sub>arom.</sub>), 3065 (m, CH<sub>arom.</sub>), 3025 (w, CH<sub>arom.</sub>), 2965 (m, CH<sub>aliph.</sub>), 2930 (s, CH<sub>aliph.</sub>), 2870 (m, CH<sub>aliph.</sub>), 1650 (s, C=O/C=N), 1595 (s), 1570 (s, C=C<sub>arom.</sub>), 1545 (s), 1515 (s), 1450 (s), 1385 (m), 1315 (s), 1285 (s), 1170 (s), 1140 (m), 1100 (m), 1075 (w), 1015 (m), 860 (m), 835 (s), 820 (s), 735 (m), 700 (s).

**<sup>1</sup>H NMR** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.98$  ppm (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 6H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.10 (s, 3H, PhCH<sub>3</sub>), 2.98 (q, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 4H, NCH<sub>2</sub>), 6.68 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>), 6.80 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>), 7.16-7.44 (m, 9H, CH<sub>arom.</sub>), 7.60 (m, 2H, *o*-CH<sub>arom.</sub>), 7.81 (m, 2H, *o*-CH<sub>arom.</sub>), 8.13 (m, 2H, *o*-CH<sub>arom.</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 13.0$  ppm (NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 21.5 (PhCH<sub>3</sub>), 42.5 (NCH<sub>2</sub>), 127.8-129.9 (*o*-, *m*-CH<sub>arom.</sub>), 130.6, 132.0 (*p*-CH<sub>arom.</sub>), 136.2, 136.4, 138.3, 139.7 (*i*-C<sub>arom.</sub>), 161.0, 162.2, 162.8 (C=N), 178.9 (C=O).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 500 (19) [M<sup>+</sup>], 423 (9) [M<sup>+</sup>-Ph], 395 (12) [M<sup>+</sup>-PhCO], 292 (14) [M<sup>+</sup>-PhCNPhCO], 209 (13), 180 (26), 146 (35), 118 (39) [TolCN<sup>+</sup>], 105 (100) [PhCO<sup>+</sup>], 104 (58) [PhCO<sup>+</sup>-1], 103 (13) [PhCN<sup>+</sup>], 77 (38) [Ph<sup>+</sup>], 51 (14) [C<sub>4</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>].

**Formel:** C<sub>33</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O

(M = 500.64 g/mol)

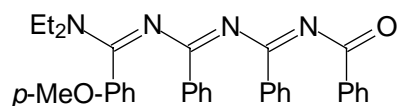
**Elementaranalyse:**

Ber. C 79.17 H 6.44 N 11.19

Gef. C 78.97 H 6.36 N 11.34

#### F.4.4.4 8-Diethylamino-8-(*p*-methoxyphenyl)-2,4,6-triphenyl-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen (**9d**)

Die Verbindung **9d** wird nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift A (siehe F.4.1) aus 3.04 g (5.0 mmol) 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-oxadiazinium-pentachlorostannat (**7**) und 1.03 g (5.0 mmol) *N,N*-Diethyl-4-methoxybenzamidin (**32b**) dargestellt. Als Hilfsbase werden 1.01 g (10.0 mmol) Triethylamin zugefügt. Die Reinigung erfolgt durch Säulenchromatographie (Laufmittel Cyclohexan/*tert.*-Butylmethylether 1:1).

**9d**

**Ausbeute:** 1.67 g (3.2 mmol, 62 %) **9d**, gelber Feststoff

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.44 (CH/TBME 1:1)

**Smp.:** 123 °C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3085 \text{ cm}^{-1}$  (w, CH<sub>arom.</sub>), 3030 (m, CH<sub>arom.</sub>), 2975 (m, CH<sub>aliph.</sub>), 2940 (s, CH<sub>aliph.</sub>), 1635 (vs, C=O/C=N), 1610 (s, C=O/C=N), 1590 (s, C=C<sub>arom.</sub>), 1580 (s, C=C<sub>arom.</sub>), 1535 (s), 1485 (s), 1445 (s), 1380 (m), 1325 (s), 1285 (s), 1215 (m), 1110 (w), 1080 (m), 1015 (s), 940 (w), 865 (m), 825 (s), 810 (m), 785 (s), 700 (s).

**<sup>1</sup>H NMR** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.98$  ppm (t, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 6H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.00 (q, <sup>3</sup>J = 7.1 Hz, 4H, NCH<sub>2</sub>), 3.62 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 6.41 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>), 6.87 (m, 2H, CH<sub>arom.</sub>), 7.19-7.42 (m, 9H, CH<sub>arom.</sub>), 7.58 (m, 2H, *o*-CH<sub>arom.</sub>), 7.83 (m, 2H, *o*-CH<sub>arom.</sub>), 8.11 (m, 2H, *o*-CH<sub>arom.</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 12.9$  ppm (br, NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 42.7 (br, NCH<sub>2</sub>), 54.9 (OCH<sub>3</sub>), 125.3-129.4 (*o*-, *m*-CH<sub>arom.</sub>), 130.1, 130.5, 131.6 (*p*-CH<sub>arom.</sub>), 135.7, 135.8, 137.8 (*i*-C<sub>arom.</sub>), 160.2 (*i*-COCH<sub>3</sub>), 160.7, 161.8, 162.5 (C=N), 178.6 (C=O).

**MS** (ESI, Chloroform/Methanol):  $m/z$  (%) = 539 (100) [M<sup>+</sup>+Na], 517 (18) [M<sup>+</sup>+1], 310 (32) [M<sup>+</sup>-PhCNPhCO], 165 (6) .

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 516 (34) [M<sup>+</sup>], 439 (16) [M<sup>+</sup>-Ph], 411 (17) [M<sup>+</sup>-PhCO], 209 (18), 162 (45), 136 (29), 105 (100) [PhCO<sup>+</sup>], 104 (50) [PhCO<sup>+</sup>-1], 103 (12) [PhCN<sup>+</sup>], 77 (21) [Ph<sup>+</sup>], 72 (11) [N(Et)<sub>2</sub><sup>+</sup>].

**Formel:** C<sub>33</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>

(M = 516.64 g/mol)

**Elementaranalyse:**

Ber. C 76.72 H 6.24 N 10.84

Gef. C 76.07 H 6.05 N 10.69

**F.4.5 1-Oxa-2,4,6,8-tetraphenyl-3,5,7,9-tetraaza-1,3,5,7,9-decapentaen 11****F.4.5.1 (1R)-Fenchonoxim (33)**

Die Darstellung erfolgt nach einer Literaturvorschrift.<sup>[45]</sup>

Zu einer Lösung von 24.0 g (0.35 mol) Hydroxylammoniumchlorid und 66.3 g (0.49 mol) Natriumacetat-trihydrat in 90 mL Wasser wird eine Lösung aus 30.0 g (0.20 mol) (1R)-Fenchon in 180 mL Ethanol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 7 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen bilden sich farblose, nadelförmige Kristalle, die abgesaugt, mit eiskaltem Wasser gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet werden. Aus der Mutterlauge fällt innerhalb einiger Tage weiteres Produkt aus.

**Ausbeute:** 31.4 g (0.19 mol, 94 %) **33**, weißer Feststoff Lit.:<sup>[183]</sup> 95 %

Die spektroskopischen Daten sind der Literatur zu entnehmen.<sup>[45,183]</sup>

**Formel:** C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>NO (M = 167.25 g/mol)

**F.4.5.2 (1R)-Fenchonitrimin (12)**

Die Darstellung erfolgt nach einer Literaturvorschrift.<sup>[46]</sup>

Eine Lösung aus 6.90 g (100 mmol) Natriumnitrit in 50 mL vollentsalztem Wasser wird im Scheidetrichter mit einer Lösung von 10.02 g (60 mmol) (1R)-Fenchonoxim (**33**) in 150 mL Diethylether versetzt. 100 mL 0.5 M Schwefelsäure werden zugegeben. Das Gemisch wird kräftig geschüttelt, wobei sich die organische Phase violett färbt. Über einen Zeitraum von zwei Stunden wird gelegentlich geschüttelt, dann läßt man den Ansatz noch drei Stunden stehen. Die wäßrige Phase wird abgetrennt, und die nun farblose Etherphase wird viermal mit je 50 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt und das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert, wobei die Temperatur 40 °C nicht übersteigen sollte.

**Ausbeute:** 7.52 g (38 mmol, 64 %) **12**, weißer Feststoff Lit.:<sup>[46]</sup> 72 %

Die spektroskopischen Daten entsprechen den Literaturwerten.<sup>[46,183]</sup>

**Formel:** C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (M = 196.24 g/mol)

#### F.4.5.3 *N,N*-(1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yliden)-benzamidin (**6**)

Das (1*R*)-Fenchonbenzamidin (**6**) wird nach einer Literaturvorschrift aus (1*R*)-Fenchon-nitrimin (**12**) und Benzamidin dargestellt.<sup>[47]</sup> Dazu werden 6.83 g (34.8 mmol) (1*R*)-Fenchon-nitrimin (**12**) und 4.18 g (34.8 mmol) Benzamidin in 30 mL Toluol unter Argon 45 Minuten auf 80 bis 85 °C erhitzt. Ab etwa 70 °C setzt eine Gasentwicklung ein. Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 30 mL Diethylether aufgenommen, auf 0 °C gekühlt, filtriert und zweimal mit 20 mL eiskalter 1 M Salzsäure extrahiert. Die salzsaure Lösung wird mit 6 M Natriumhydroxidlösung alkalisch gemacht und viermal mit 50 mL einer 1:1 Mischung aus Petrolether und Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand durch Kugelrohrdestillation gereinigt (Ofentemperatur 140 °C bei 0.01 hPa).

**Ausbeute:** 7.14 g (28.1 mmol, 81 %) **6**, farbloses Öl      Lit.:<sup>[47]</sup> 75 %

Die spektroskopischen Daten entsprechen den Literaturwerten.<sup>[47,183]</sup>

**Formel:** C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>      (M = 254.37 g/mol)

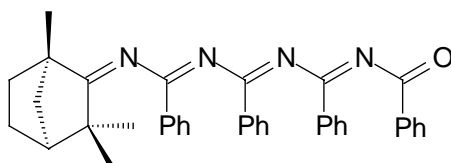
#### F.4.5.4 10-(1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yliden)-1-oxa-2,4,6,8-tetraphenyl-3,5,7,9-tetraaza-1,3,5,7,9-decapentaen (**11**)

Die Synthese von **11** erfolgt in Anlehnung an eine Reaktionsvorschrift von *M. Buhmann*.<sup>[39]</sup>

In einem ausgeheizten und mit Argon gespülten Schlenkkolben werden 1.26 g (5.0 mmol) *N,N*-(1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yliden)-benzamidin (**6**) in 40 mL absolutem Tetrahydrofuran vorgelegt. Die Lösung wird auf -78 °C abgekühlt, und unter Rühren werden 3.1 mL (5.0 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M Lösung in *n*-Hexan) zugetropft. Nach 5 Minuten werden im Argongegenstrom 3.04 g (5.0 mmol) 2,4,6-Triphenyl-1,3,5-oxadiazinium-pentachlorostannat (**7**) portionsweise zugegeben.

Man rührt und läßt auf Raumtemperatur erwärmen. Bei 0 °C werden 40 mL eiskalte, 1 M Natronlauge zum Reaktionsgemisch gegeben. Die organische Phase wird abgetrennt, und die wäßrige Phase wird noch dreimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, und der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel Petrolether/Diethylether 3:1 mit 2 % Triethylamin) gereinigt. Das Hauptprodukt der Reaktion

ist das 1-Oxa-3,5,7,9-tetraaza-1,3,5,7,9-decapentaen (**11**). Nebenprodukt ist ein um eine Benzonitril-Einheit verkürztes Tetraen, 8-(1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yliden)-1-oxa-2,4,6-triphenyl-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen (**34**).

**11**

**Ausbeute:** 1.66 g (2.9 mmol, 59 %) **11**, gelber Feststoff Lit.:<sup>[39]</sup> 34 %

Nebenprodukt: 0.24 g (0.5 mmol, 10 %) **34**, gelber Feststoff

**Smp.:** 156 °C Lit.:<sup>[39]</sup> 155 °C

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.19 (PE/DE 3:1 + 2 % TEA)

Nebenprodukt: **R<sub>f</sub>-Wert:** 0.53 (PE/DE 3:1 + 2 % TEA)

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3065 \text{ cm}^{-1}$  (m, CH<sub>arom.</sub>), 3025 (w, CH<sub>arom.</sub>), 2965 (s, CH<sub>aliph.</sub>), 2950 (m, CH<sub>aliph.</sub>), 2875 (w, CH<sub>aliph.</sub>), 1725 (m), 1700 (s, C=O/C=N), 1645 (vs, C=O/C=N), 1585 (vs), 1570 (s, C=C<sub>arom.</sub>), 1560 (s, C=C<sub>arom.</sub>), 1450 (s), 1385 (m), 1315 (s), 1285 (vs), 1175 (m), 1150 (m), 1025 (w), 870 (m), 820 (s), 770 (m), 705 (vs), 700 (s).

**<sup>1</sup>H NMR** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.55$  ppm (s, br, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.61 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.75 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.99-1.94 (m, 7H, CH<sub>aliph.</sub>), 7.10 (m, 2H, *o*-CH<sub>arom.</sub>), 7.24-7.42 (m, 12H, CH<sub>arom.</sub>), 7.89 (m, 2H, *o*-CH<sub>arom.</sub>), 8.09 (m, 2H, *o*-CH<sub>arom.</sub>), 8.18 (m, 2H, *o*-CH<sub>arom.</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 16.3$  ppm (CH<sub>3</sub>), 22.8 (CH<sub>3</sub>), 24.8 (CH<sub>2</sub>), 25.7 (CH<sub>3</sub>), 33.0, 43.4 (CH<sub>2</sub>), 45.8 (CH), 46.5, 53.8 (C<sub>qu.</sub>), 127.8, 128.0, 128.9, 129.2, 129.5 (*o*-, *m*-CH<sub>arom.</sub>), 131.1, 131.7, 131.8 (*p*-CH<sub>arom.</sub>), 134.3, 134.4, 135.3, 136.5 (*i*-C<sub>arom.</sub>), 160.3, 161.5, 162.3 (C=N), 178.2, 186.9 (C=N/C=O).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 459 (2) [M<sup>+</sup>-PhCO], 356 (2) [M<sup>+</sup>-PhCNCOPh], 309 (26) [M<sup>+</sup>-PhCO-C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N], 239 (18), 171 (22), 105 (100) [PhCO<sup>+</sup>], 103 (70) [PhCN<sup>+</sup>], 77 (34) [Ph<sup>+</sup>], 57 (22).

**UV/Vis** (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\tilde{\nu}$ ,  $\epsilon$ ) = 340 nm (29412 cm<sup>-1</sup>, sh, 3809 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>), 256 (39063, 35188).

**Formel:** C<sub>38</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>O

(M = 564.73 g/mol)

**Elementaranalyse:**

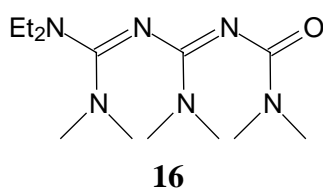
Ber. C 80.82 H 6.43 N 9.92

Gef. C 80.80 H 6.57 N 9.84

**F.5 Oligocyanamide****F.5.1 1,3,5-Hexatrien****F.5.1.1 6-Diethylamino-2,4,6-tris(dimethylamino)-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien (16)**

Die Darstellung erfolgt nach einer Vorschrift von C. Möllers.<sup>[52]</sup>

Zu einer Lösung von 3.72 g (15.0 mmol) 2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5-oxadiaziniumchlorid (**15**) in 30 mL absolutem Dichlormethan werden 2.19 g (30.0 mmol) Diethylamin gegeben. Man rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wird in 15 mL einer 1:1 Mischung aus Essigester und Triethylamin suspendiert und über eine Säule filtriert (stationäre Phase ca. 15 g neutrales Alox, Laufmittel 250 mL Essigester/Triethylamin 1:1). Das Eluat wird eingengt, und anschließend in 10 mL Dichlormethan aufgenommen. Die Lösung wird mit 100 mL *i*-Hexan überschichtet. Man läßt das Lösungsmittel langsam abdampfen. Nach mehreren Tagen fällt **16** in Form von farblosen Kristallen aus, die abgesaugt und im Ölpumpenvakuum getrocknet werden.



**Ausbeute:** 2.01 g (7.1 mmol, 47 %) **16**, farblose Kristalle    Lit.:<sup>[52]</sup> 50 %

**Smp.:** 112°C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 2970 \text{ cm}^{-1}$  (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2930 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2885 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2860 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1600 (vs, C=O/C=N), 1555 (s), 1540 (s), 1485 (m), 1400 (m), 1340 (s), 1295 (w), 1185 (s), 1140 (m), 1100 (w), 1070 (m), 1050 (s), 1025 (s), 995 (sh), 970 (w), 900 (w), 835 (m), 805 (m), 765 (m), 710 (w).

**<sup>1</sup>H NMR** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.13 ppm (t, 6H, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.67 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.95 (br, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.01 (s, 6H, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 3.23 (q, 4H, <sup>3</sup>J = 7.0 Hz, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 12.6 ppm (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 36.4, 36.9, 38.8 (N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 41.9 (CH<sub>2</sub>), 160.3, 162.1, 163.0 (C=N/C=O).

**MS** (70 eV): *m/z* (%) = 284 (2) [M<sup>+</sup>], 240 (100) [M<sup>+</sup>-N(Me)<sub>2</sub>], 212 (13) [M<sup>+</sup>-N(Et)<sub>2</sub>], 169 (10), 72 (80) [(Me)<sub>2</sub>NCO<sup>+</sup>].

**Formel:** C<sub>13</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>O

(M = 284.40 g/mol)

**Elementaranalyse:**

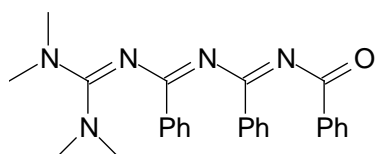
Ber. C 54.90 H 9.92 N 29.55

Gef. C 54.72 H 9.78 N 29.48

## F.5.2 1,3,5,7-Octatetraene

### F.5.2.1 8,8-Bis(dimethylamino)-2,4,6-triphenyl-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen (21)

Eine Suspension von 4.28 g (7.0 mmol) 2,4,6-Triphenyl-1-oxa-3,5-diazinium-pentachlorostannat (**7**) in 30 mL absolutem Dichlormethan wird bei 0 °C mit 1.61 g (14.0 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin (**17**) versetzt. Man rührt das Reaktionsgemisch 6 Stunden und läßt es auftauen. Bei 0 °C werden 50 mL kalte, 1 M Natronlauge zugegeben. Die wäßrige Phase wird dreimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert, und die vereinigten Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert. Der Rückstand wird in 15 mL einer 1:1 Mischung aus Essigester und Triethylamin suspendiert. Die Suspension wird über eine Säule filtriert (stationäre Phase ca. 50 g neutrales Alox, Laufmittel 350 mL Essigester/Triethylamin 1:1). Das Eluat wird bis zum Öl eingeeengt und mit 300 mL *i*-Hexan versetzt. Nach 3 bis 4 Tagen fällt **21** in Form von hellgelben Kristallen aus, die abgesaugt und im Ölpumpenvakuum getrocknet werden.



**21**

**Ausbeute:** 2.15 g (5.1 mmol, 72 %) **21**, hellgelber Feststoff Lit.:<sup>[49]</sup> 65 %

**Smp.:** 149 °CLit.:<sup>[49]</sup> 144 °C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3085 cm<sup>-1</sup> (w, CH<sub>arom.</sub>), 3065 (m, CH<sub>arom.</sub>), 3025 (m, CH<sub>arom.</sub>), 2950 (s, CH<sub>aliph.</sub>), 2900 (s, CH<sub>aliph.</sub>), 2875 (sh, CH<sub>aliph.</sub>), 1660 (vs, C=O/C=N), 1610 (s, C=O/C=N), 1575 (sh), 1550 (s), 1515 (vs), 1475 (s), 1420 (m), 1380 (m), 1280 (w), 1250 (s), 1175 (w), 1160 (m), 1070 (m), 1045 (w), 1000 (s), 880 (w), 810 (m), 760 (s), 715 (s).

**<sup>1</sup>H NMR** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.56 ppm (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 7.22-7.45 (m, 9H, CH<sub>arom.</sub>), 7.73 (m, 2H, *o*-CH<sub>arom.</sub>), 7.93 (m, 2H, *o*-CH<sub>arom.</sub>), 8.03 (m, 2H, *o*-CH<sub>arom.</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 39.1 ppm (CH<sub>3</sub>), 127.7, 127.9, 128.0, 128.4, 128.8, 129.3 (*o*-, *m*-CH<sub>arom.</sub>), 130.2, 130.4, 131.4 (*p*-CH<sub>arom.</sub>), 135.2, 136.3, 137.9 (*i*-C<sub>arom.</sub>), 162.0, 162.4, 163.3, 180.2 (C=N/C=O).

**MS** (70 eV): *m/z* (%) = 425 (22) [M<sup>+</sup>], 348 (14) [M<sup>+</sup>-Ph], 304 (23) [M<sup>+</sup>-Ph-NMe<sub>2</sub>], 277 (20), 202 (71), 132 (16) [PhCOCNH<sup>+</sup>], 105 (100) [PhCO<sup>+</sup>], 84 (21), 77 (38) [Ph<sup>+</sup>], 71 (20).

**UV/Vis** (Acetonitril):  $\lambda_{\max}$  ( $\tilde{\nu}$ ,  $\epsilon$ ) = 320 nm (31250 cm<sup>-1</sup>, sh, 6851 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>), 273 (36630, sh, 21103), 242 (41322, 35528).

**Formel:** C<sub>26</sub>H<sub>27</sub>N<sub>5</sub>O

(M = 425.53 g/mol)

**Elementaranalyse:**

Ber. C 73.39 H 6.40 N 16.46

Gef. C 73.18 H 6.45 N 16.36

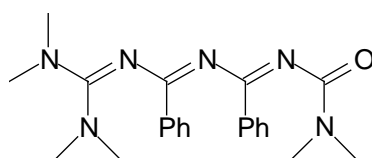
### F.5.2.2 2,8,8-Tris(dimethylamino)-4,6-diphenyl-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen (20)

In einem ausgeheizten und mit Argon gespülten Schlenkkolben werden 0.63 g (5.5 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin (**17**) und 30 mL absolutes Tetrahydrofuran vorgelegt. Die Lösung wird auf -78 °C abgekühlt, und unter Rühren werden 3.4 mL (5.5 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M Lösung in *n*-Hexan) zugetropft. Man läßt auftauen und rührt weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur.

Bei -78 °C werden im Argongegenstrom 3.16 g (5.5 mmol) 2-Dimethylamino-4,6-diphenyl-1-oxa-3,5-diazinium-pentachlorostannat (**13**) portionsweise zugegeben. Man rührt und läßt über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Bei 0 °C werden 40 mL eiskalte 1 M Natronlauge zum Reaktionsgemisch gegeben. Die organische Phase wird abgetrennt, und die wäßrige Phase wird noch dreimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen



Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand in 10 mL einer 1:1 Mischung aus Essigester und Triethylamin aufgenommen. Die Lösung wird über eine Säule filtriert (stationäre Phase ca. 50 g neutrales Alox, Laufmittel 350 mL Essigester/Triethylamin 1:1). Das Eluat wird bis zum Öl eingengt, mit 350 mL Cyclohexan versetzt und bei 10 °C gelagert. Nach 5 bis 7 Tagen fällt **20** in Form von hellgelben Kristallen aus, die abgesaugt und im Ölpumpenvakuum getrocknet werden.

**20**

**Ausbeute:** 1.17 g (3.0 mmol, 54 %) **20**, hellgelber Feststoff Lit.:<sup>[49]</sup> 17 %

**Smp.:** 115 °C

Lit.:<sup>[49]</sup> 118 °C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3065 \text{ cm}^{-1}$  (m,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 3055 (m,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2930 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2905 (sh,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2875 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1645 (vs, C=O/C=N), 1630 (vs, C=O/C=N), 1620 (s), 1590 (m), 1575 (m), 1550 (s), 1520 (vs), 1475 (m), 1380 (s), 1275 (w), 1230 (m), 1180 (s), 1155 (m), 1130 (s), 1060 (w), 1005 (s), 920 (w), 885 (m), 780 (s), 760 (m), 700 (s).

**$^1\text{H NMR}$**  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.57 \text{ ppm}$  (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 3.01 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.02 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.30-7.40 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.76 (m, 2H, *o*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.92 (m, 2H, *o*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 35.5 \text{ ppm}$  ( $\text{CH}_3$ ), 36.6, 38.9 ( $\text{CH}_3$ ), 127.7, 128.3 (*o*-, *m*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 129.7, 130.0 (*p*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 136.0, 138.6 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 162.1, 162.8, 163.0, 165.4 (C=N/C=O).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 392 (3) [ $\text{M}^+$ ], 348 (100) [ $\text{M}^+ - \text{NMe}_2$ ], 103 (19) [ $\text{PhCN}^+$ ], 72 (24) [ $\text{Me}_2\text{NCO}^+$ ].

**UV/Vis** (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\tilde{\nu}$ ,  $\epsilon$ ) = 305 nm ( $32787 \text{ cm}^{-1}$ , sh,  $7286 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), 239 (41841, 25941).

**Formel:**  $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}$

( $M = 392.50 \text{ g/mol}$ )

**Elementaranalyse:**

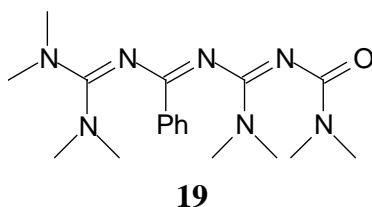
Ber. C 67.32 H 7.19 N 21.41

Gef. C 67.30 H 7.02 N 21.40

### F.5.2.3 2,4,8,8-Tetrakis(dimethylamino)-6-phenyl-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen (19)

In einem ausgeheizten und mit Argon gespülten Schlenkkolben werden 0.63 g (5.5 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin (**17**) in 30 mL absolutem Tetrahydrofuran vorgelegt. Die Lösung wird auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt, und unter Rühren werden 3.4 mL (5.5 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M Lösung in *n*-Hexan) zugetropft. Man läßt auftauen und rührt weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur.

Bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  werden im Argongegenstrom 2.98 g (5.5 mmol) 2,4-Bis(dimethylamino)-6-phenyl-1-oxa-3,5-diazinium-pentachlorostannat (**14**) portionsweise zugegeben. Man rührt und läßt über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Bei  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  werden 40 mL eiskalte 1 M Natronlauge zum Reaktionsgemisch gegeben. Die organische Phase wird abgetrennt, und die wäßrige Phase wird noch dreimal mit je 20 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand in 10 mL einer 1:1 Mischung aus Essigester und Triethylamin aufgenommen. Die Lösung wird über eine Säule filtriert (stationäre Phase ca. 50 g neutrales Alox, Laufmittel 350 mL Essigester/Triethylamin 1:1). Das Eluat wird bis zum Öl eingengt, mit 350 mL *i*-Hexan versetzt und bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert. Nach 5 bis 10 Tagen fällt **19** in Form von hellbraunen Kristallen aus, die abgesaugt und im Ölpumpenvakuum getrocknet werden.



**Ausbeute:** 0.61 g (1.7 mmol, 31 %) **19**, hellbrauner Feststoff

Lit.:<sup>[49]</sup> 20 %

**Smp.:**  $147\text{ }^{\circ}\text{C}$

Lit.:<sup>[49]</sup>  $141\text{ }^{\circ}\text{C}$

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3040\text{ cm}^{-1}$  (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ),  $3005\text{ (m, CH}_{\text{arom.}})$ ,  $2930\text{ (s, CH}_{\text{aliph.}})$ ,  $2890\text{ (sh, CH}_{\text{aliph.}})$ ,  $2870\text{ (sh, CH}_{\text{aliph.}})$ ,  $1620\text{ (vs, C=O/C=N)}$ ,  $1605\text{ (s, C=O/C=N)}$ ,  $1580\text{ (s)}$ ,  $1570\text{ (s)}$ ,  $1525\text{ (vs)}$ ,  $1475\text{ (w)}$ ,  $1450\text{ (w)}$ ,  $1415\text{ (m)}$ ,  $1395\text{ (s)}$ ,  $1360\text{ (m)}$ ,  $1290\text{ (w)}$ ,  $1200\text{ (m)}$ ,  $1180\text{ (m)}$ ,  $1165\text{ (m)}$ ,  $1030\text{ (m)}$ ,  $970\text{ (w)}$ ,  $885\text{ (w)}$ ,  $805\text{ (w)}$ ,  $770\text{ (m)}$ ,  $720\text{ (m)}$ .

**$^1\text{H NMR}$**  (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.69\text{ ppm (s, 12H, CH}_3)$ ,  $2.96\text{ (s, 3H, CH}_3)$ ,  $3.00\text{ (s, 9H, CH}_3)$ ,  $7.30\text{-}7.33\text{ (m, 3H, CH}_{\text{arom.}})$ ,  $7.55\text{ (m, 2H, }o\text{-CH}_{\text{arom.}})$ .

$^{13}\text{C}$  NMR (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 36.3 ppm (br,  $\text{CH}_3$ ), 37.0, 39.6 ( $\text{CH}_3$ ), 127.7, 129.3 (*o*-, *m*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 130.9 (*p*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 139.5 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 160.6, 161.5, 163.2, 164.0 ( $\text{C}=\text{N}/\text{C}=\text{O}$ ).

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 359 (1) [ $\text{M}^+$ ], 315 (12) [ $\text{M}^+-\text{NMe}_2$ ], 262 (12), 245 (12) [ $\text{M}^+-(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CN}$ ], 218 (54), 115 (10) [ $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{CN}^++1$ ], 105 (100), 84 (21), 77 (32) [ $\text{Ph}^+$ ], 72 (53) [ $\text{Me}_2\text{NCO}^+$ ].

UV/Vis (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\tilde{\nu}$ ,  $\epsilon$ ) = 274 nm ( $36496\text{ cm}^{-1}$ ,  $12620\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), 228 (43860, 28564).

Formel:  $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{N}_7\text{O}$

( $M = 359.47\text{ g/mol}$ )

Elementaranalyse:

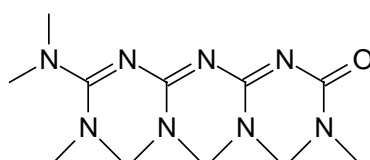
Ber. C 60.14 H 8.13 N 27.28

Gef. C 59.99 H 7.88 N 26.81

#### F.5.2.4 2,4,6,8,8-Pentakis(dimethylamino)-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen (18)

Die Darstellung von **18** erfolgt gemäß einer Vorschrift von C. Möllers.<sup>[52]</sup>

Eine Lösung von 3.72 g (15.0 mmol) 2,4,6-Tris(dimethylamino)-1,3,5-oxadiaziniumchlorid (**15**) in 30 mL absolutem Dichlormethan wird mit 3.46 g (30.0 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin (**17**) versetzt. Man rührt 4 Stunden bei Raumtemperatur. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer eingengt und in 15 mL einer 1:1 Mischung aus Essigester und Triethylamin suspendiert. Die Suspension wird über eine Säule filtriert (stationäre Phase ca. 50 g neutrales Alox, Laufmittel 350 mL Essigester/Triethylamin 1:1). Das Eluat wird bis zum Öl eingengt. Die Lösung wird mit 200 mL *i*-Hexan versetzt. Nach ein bis zwei Tagen fällt **18** in Form von farblosen Kristallen aus, die abgesaugt und im Ölpumpenvakuum getrocknet werden.



**18**

Ausbeute: 3.11 g (9.5 mmol, 64 %) **18**, farblose Kristalle

Lit.:<sup>[52]</sup> 70 %

Smp.: 96 °C

Lit.:<sup>[9]</sup> 98 °C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 2930 \text{ cm}^{-1}$  (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2870 (sh,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1575 (vs, C=O/C=N), 1550 (s, C=O/C=N), 1510 (sh), 1500 (s), 1475 (s), 1420 (m), 1380 (s), 1310 (sh), 1280 (m), 1185 (s), 1155 (m), 1115 (w), 1055 (s), 1035 (s), 1000 (s), 960 (m), 920 (m), 885 (w), 855 (m), 835 (m), 770 (m), 755 (s), 700 (w).

**$^1\text{H}$  NMR** (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.72$  ppm (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 2.89 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.98 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.06 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 36.3$  ppm ( $\text{CH}_3$ ), 37.2, 37.6, 38.8 ( $\text{CH}_3$ ), 159.1, 161.2, 161.3, 161.9 (C=N/C=O).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 326 (10) [ $\text{M}^+$ ], 282 (100) [ $\text{M}^+ - \text{NMe}_2$ ], 212 (15) [ $\text{M}^+ - (\text{Me}_2\text{N})_2\text{CN}$ ], 166 (10), 96 (19), 72 (55) [ $\text{Me}_2\text{NCO}^+$ ].

**UV/Vis** (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\tilde{\nu}$ ,  $\epsilon$ ) = 247 nm (40486  $\text{cm}^{-1}$ , sh, 25776  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), 230 (43478, sh, 23464), 204 (49020, sh, 17060).

**Formel:**  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{O}$

( $M = 326.44 \text{ g/mol}$ )

**Elementaranalyse:**

Ber. C 51.51 H 9.26 N 34.33

Gef. C 51.27 H 9.24 N 34.30

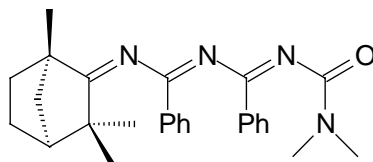
### F.5.3 Synthese eines Fenchyl-substituierten Octatetraens

#### F.5.3.1 8-(1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yliden)-1-oxa-2-dimethylamino-4,6-diphenyl-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen (22)

In einem ausgeheizten und mit Argon gespülten Schlenk Kolben werden 2.87 g (5.0 mmol) 2-Dimethylamino-4,6-diphenyl-1-oxa-3,5-diazinium-pentachlorostannat (**13**) in 25 mL absolutem Dichlormethan suspendiert. Die Suspension wird auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Eine Lösung von 1.26 g (5.0 mmol) *N,N*-(1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yliden)-benzamidin (**6**) in 10 mL absolutem Dichlormethan wird unter Rühren zugegeben. Abschließend werden 0.56 g (5.5 mmol) Triethylamin zum Reaktionsgemisch gegeben.

Man rührt und läßt auf Raumtemperatur erwärmen. Bei  $0^\circ\text{C}$  werden 40 mL eiskalte, 1 M Natronlauge zum Reaktionsgemisch gegeben. Die organische Phase wird abgetrennt, und die wäßrige Phase wird noch dreimal mit je 15 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten

organischen Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, und der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel Petrolether/Diethylether 4:1 mit 2 % Triethylamin). Als Produkte der Umsetzung erhält man ein 1-Oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen (**22**) und ein cyclisches Nebenprodukt (**23**).

**22**

**Ausbeute:** 1.17 g (2.7 mmol, 55 %), **22**, gelbes Öl

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.15 (PE/DE 4:1 + 2 % TEA)

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3065 \text{ cm}^{-1}$  (m,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 3015 (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2970 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2930 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2870 (w,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1715 (vs, C=O/C=N), 1655 (vs, C=O/C=N), 1620 (m), 1595 (s), 1570 (s, C=C<sub>arom.</sub>), 1495 (m), 1445 (m), 1385 (m), 1315 (m), 1265 (m), 1180 (s), 1115 (w), 1025 (m), 925 (w), 880 (m), 780 (m), 705 (s).

**<sup>1</sup>H NMR** (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.60$  ppm (s, br, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.00 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.02 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.05-1.87 (m, 7H,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2.94 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.02 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.31-7.42 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.85 (m, 4H, *o*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ).

**<sup>13</sup>C NMR** (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 16.3$  ppm ( $\text{CH}_3$ ), 22.3 ( $\text{CH}_3$ ), 24.8 ( $\text{CH}_2$ ), 25.6 ( $\text{CH}_3$ ), 33.0 ( $\text{CH}_2$ ), 35.6, 36.9 ( $\text{NCH}_3$ ), 43.7 ( $\text{CH}_2$ ), 46.0 ( $\text{CH}$ ), 46.3, 53.8 ( $\text{C}_{\text{qu.}}$ ), 127.2, 128.0, 128.3, 128.5 (*o*-, *m*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 130.4, 131.2 (*p*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 134.1, 135.4 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 161.1, 162.1, 164.2 (C=N), 186.5 (C=O).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 428 (1) [ $\text{M}^+$ ], 384 (93) [ $\text{M}^+ - \text{NMe}_2$ ], 278 (88) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}$ ], 234 (14) [ $\text{M}^+ - \text{NMe}_2 - \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}$ ], 175 (5), 103 (90) [ $\text{PhCN}^+$ ], 81 (20), 72 (100) [ $\text{Me}_2\text{NCO}^+$ ].

**Formel:**  $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}$

( $M = 428.57 \text{ g/mol}$ )

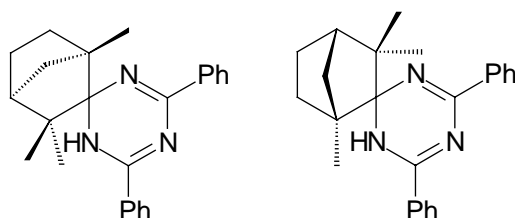
**Elementaranalyse:**

Ber. C 75.67 H 7.53 N 13.07

Gef. C 75.40 H 7.40 N 12.56

### F.5.3.2 2-(1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-4,6-diphenyl-1,2-dihydro-[1,3,5]triazin (**23**)

In der Synthese von **22** wird die cyclische Verbindung **23** als Nebenprodukt gebildet. Der Cyclus liegt als Diastereomergemisch vor. Das mittels NMR ermittelte Diastereomerenverhältnis ist ungefähr 1:1.3.



**23**

**Ausbeute:** 0.71 g (2.0 mmol, 40 %) **23**, weißer Feststoff

**Smp.:** 116-119 °C

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.41 (PE/DE 4:1 + 2 % TEA)

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3235 \text{ cm}^{-1}$  (vs, NH), 3060 (m, CH<sub>arom.</sub>), 3020 (w, CH<sub>arom.</sub>), 2960 (s, CH<sub>aliph.</sub>), 2920  $\text{cm}^{-1}$  (vs, CH<sub>aliph.</sub>), 2870 (s, CH<sub>aliph.</sub>), 1670 (vs, C=N), 1620 (s), 1580 (m, C=C<sub>arom.</sub>), 1540 (s), 1500 (m), 1470 (s), 1460 (vs), 1435 (s), 1385 (w), 1335 (m), 1310 (m), 1260 (w), 1135 (m), 1115 (w), 1065 (m), 1020 (m), 905 (w), 795 (s), 700 (vs).

**<sup>1</sup>H NMR** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 0.99$  ppm (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.02 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.05 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.06-2.56 (m, 7H, CH<sub>aliph.</sub>), 5.51 (s, NH), 5.80 (s, NH), 7.39-7.53 (m, 6H, CH<sub>arom.</sub>), 7.93-7.96 (m, 2H, *o*-CH<sub>arom.</sub>), 8.36-8.39 (m, 2H, *o*-CH<sub>arom.</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 17.0$  ppm (CH<sub>3</sub>), 17.2 (CH<sub>3</sub>), 22.8, 23.8 (CH<sub>3</sub>), 25.8, 26.0 (CH<sub>2</sub>), 26.8, 26.9 (CH<sub>3</sub>), 28.1, 28.3 (CH<sub>2</sub>), 40.5, 41.0 (CH<sub>2</sub>), 48.2, 48.7 (CH), 49.5, 50.1 (C<sub>qu.</sub>), 54.3, 54.8 (C<sub>qu.</sub>), 80.0, 80.9 (C<sub>qu.</sub>), 125.7, 125.9, 126.8, 127.7, 128.8, 129.5, 131.8 (CH<sub>arom.</sub>), 134.3, 134.5 (*i*-C<sub>arom.</sub>), 137.9, 138.2 (*i*-C<sub>arom.</sub>), 155.9, 157.6 (C=N), 159.0, 160.0 (C=N).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 357 (30) [M<sup>+</sup>], 342 (2) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 288 (30), 276 (100) [C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup>], 234 (4) [C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup>], 127 (8), 104 (97) [PhCNH<sup>+</sup>], 81 (12).

**MS** (ESI, Chloroform/Methanol):  $m/z$  (%) = 380 (4) [M+Na<sup>+</sup>], 358 (100) [M+H<sup>+</sup>].

**MS** (ESI, Anionen, Chloroform/Methanol):  $m/z$  (%) = 392 (70) [M+Cl<sup>-</sup>], 356 (100) [M-H<sup>+</sup>].

**Formel:** C<sub>24</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub>

(M = 357.49 g/mol)

**Elementaranalyse:**

Ber. C 80.63 H 7.61 N 11.75

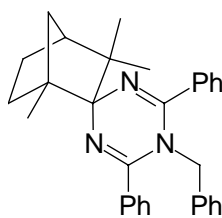
Gef. C 81.01 H 7.74 N 11.75

**F.5.3.3 1-Benzyl-4-(1,3,3-trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yl)-2,6-diphenyl-1,4-dihydro-[1,3,5]triazin (24)**

In einem ausgeheizten und mit Argon gespülten Schlenkkolben werden 357 mg (1.0 mmol) **23** und 10 mL absolutes Tetrahydrofuran vorgelegt. Die Lösung wird auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt, und unter Rühren werden 0.7 mL (1.1 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M Lösung in *n*-Hexan) zugetropft. Man läßt auftauen und rührt weitere 30 Minuten bei Raumtemperatur. Bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  werden 0.13 g (1.0 mmol) Benzylchlorid zugetropft. Man rührt und läßt auf Raumtemperatur erwärmen.

10 mL vollentsalztes Wasser werden zum Reaktionsgemisch gegeben. Die organische Phase wird abgetrennt, und die wäßrige Phase wird noch dreimal mit je 5 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Laufmittel Petrolether/ *tert.*-Butylmethylether 8:1 mit 2 % Triethylamin).

Vom Produkt konnte nach Umkristallisation aus Chloroform und Petrolether eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden.

**24**

**Ausbeute:** 80 mg (0.2 mmol, 18 %) **24**, weißer Feststoff,

zusätzlich werden 100 mg (0.3 mmol, 28 %) nicht umgesetztes Edukt **23** reisoliert.

**Smp.:** 211  $^{\circ}\text{C}$

**R<sub>f</sub>-Wert:** 0.49 (PE/TBME 8:1 + 2 % TEA)

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3080\text{ cm}^{-1}$  (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ),  $3060\text{ cm}^{-1}$  (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ),  $3030\text{ cm}^{-1}$  (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ),  $2980\text{ cm}^{-1}$  (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ),  $2960\text{ cm}^{-1}$  (vs,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ),  $2870\text{ cm}^{-1}$  (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ),  $1670\text{ cm}^{-1}$  (vs, C=N),  $1600\text{ cm}^{-1}$  (m, C=C<sub>arom.</sub>),  $1580$

(m), 1495 (m), 1460 (s), 1450 (s), 1380 (w), 1355 (s), 1325 (m), 1300 (w), 1235 (m), 1170 (w), 1135 (m), 1080 (m), 1060 (w), 930 (m), 795 (s), 700 (vs).

**<sup>1</sup>H NMR** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.65 ppm (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.74 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.80 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.85-2.33 (m, 7H, CH<sub>aliph.</sub>), 4.56 (m, 2H, CH<sub>2</sub>Ph), 6.54 (m, 2H, *o*-CH<sub>arom.</sub>), 7.06-7.64 (m, 13H, CH<sub>arom.</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 17.4 ppm (CH<sub>3</sub>), 23.1 (CH<sub>3</sub>), 25.6 (CH<sub>2</sub>), 26.5 (CH<sub>3</sub>), 27.1, 28.7 (CH<sub>2</sub>), 40.4, 42.7 (CH<sub>2</sub>), 48.8 (CH), 49.6 (C<sub>qu.</sub>), 51.3 (CH<sub>2</sub>Ph), 55.1 (C<sub>qu.</sub>), 82.6 (C<sub>qu.</sub>), 125.2, 127.8, 128.5, 128.8, 129.5 (CH<sub>arom.</sub>), 135.7, 136.7 (*i*-C<sub>arom.</sub>), 143.6 (*i*-C<sub>arom.</sub>), 151.3, 153.2 (C=N).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 447 (1) [M<sup>+</sup>], 356 (100) [M<sup>+</sup>-PhCH<sub>2</sub>], 276 (26) [C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub><sup>+</sup>], 104 (34) [PhCNH<sup>+</sup>], 91 (40).

**MS** (ESI, Chloroform/Methanol):  $m/z$  (%) = 448 (100) [M+H<sup>+</sup>].

**Formel:** C<sub>31</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub> (M = 447.62 g/mol)

**Elementaranalyse:** Ber. C 83.18 H 7.43 N 9.39

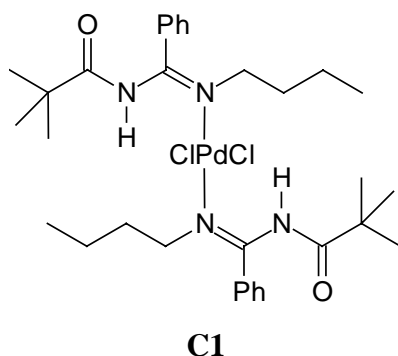
Gef. C 82.91 H 7.52 N 9.25

## F.6 Metallkomplexe

### F.6.1 Bis(*N*-pivaloyl-*N'*-*n*-butylbenzamidin)palladium(II)-chlorid (C1)

26 mg (0.100 mmol) *N*-Pivaloyl-*N'*-*n*-butylbenzamidin (**2c**) und 19 mg (0.050 mmol) Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid werden in 1.5 mL Dichlormethan gelöst. Die Lösung wird mit 10.0 mL Diethylether überschichtet. Innerhalb von einigen Stunden bilden sich gelbe Kristalle. Die Kristallisation wird nach vier Tagen abgebrochen. Das Produkt wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet.





**Ausbeute:** 31 mg (0.044 mmol, 89 %) **C1**, gelbe, quaderförmige Kristalle

**Smp.:** 227 °C (Zersetzung)

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3280 \text{ cm}^{-1}$  (vs, NH), 3060 (m,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2965 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2935 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2905 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2880 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1725 (s, C=O/C=N), 1620 (vs, C=O/C=N), 1600 (s, C=C), 1480 (s), 1455 (s), 1400 (m), 1335 (s), 1230 (w), 1155 (s), 1120 (m), 1090 (s), 1070 (s), 1025 (s), 990 (w), 925 (m), 825 (w), 770 (s), 755 (s), 700 (s).

**$^1\text{H}$  NMR** (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.77$  ppm (br, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.18 (br, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.35 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.12 (br, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.44 (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 7.21-7.47 (m, 10H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 10.33 (br, 2H, NH).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 13.5$  ppm ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 19.8 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 27.1 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 33.2 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 40.2 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 54.0 ( $\text{NCH}_2$ ), 127.6, 128.7 (*o*-, *m*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 130.5 (*p*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 131.3 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 164.2 (C=N), 176.5 (C=O).

**MS** (ESI, Chloroform/Methanol):  $m/z$  (%) = 719-721 (4) [ $\text{M}+\text{Na}^+$ ], 659-665 (22) [ $\text{M}-\text{Cl}^-$ ], 623-630 (100) [ $\text{C}_{32}\text{H}_{47}\text{N}_4\text{O}_2\text{Pd}^+$ ], 459-461 (4).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 624 (21) [ $\text{C}_{32}\text{H}_{47}\text{N}_4\text{O}_2\text{Pd}^+$ ], 581 (4), 365 (15) [ $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{OPd}^+$ ], 203 (100) [ $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}^+-\text{C}_4\text{H}_9$ ], 104 (52) [ $\text{Ph}-\text{NH}^+$ ], 57 (33) [ $\text{C}_4\text{H}_9^+$ ].

**UV/Vis** (Dichlormethan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\tilde{\nu}$ ,  $\epsilon$ ) = 403 nm (24814  $\text{cm}^{-1}$ , 186  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), 335 (29851, sh, 409), 271 (36900, 22067).

**Formel:**  $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{O}_2\text{PdCl}_2$

( $M = 698.04$  g/mol)

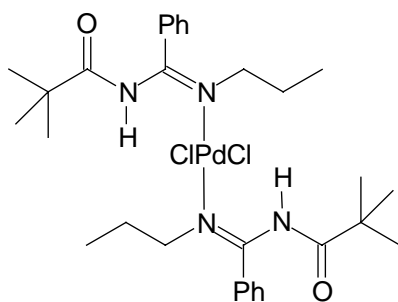
**Elementaranalyse:**

Ber. C 55.06 H 6.93 N 8.03

Gef. C 54.77 H 6.81 N 8.01

### F.6.2 Bis(*N*-pivaloyl-*N'*-*n*-propylbenzamidin)palladium(II)-chlorid (**C2**)

25 mg (0.100 mmol) *N*-Pivaloyl-*N'*-*n*-propylbenzamidin (**2a**) und 19 mg (0.050 mmol) Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid werden in 1.0 mL Chloroform gelöst. Nach 30 Minuten wird mit 12.0 mL Diethylether überschichtet. Die Lösung wird bei 35 °C gelagert. Gelbe Kristalle bilden sich. Nach drei Tagen ist die Kristallisation abgeschlossen. Das Produkt wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet.



**C2**

**Ausbeute:** 27 mg (0.040 mmol, 81 %) **C2**, gelbe, rautenförmige Kristalle

**Smp.:** 237 °C (Zersetzung)

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3265 \text{ cm}^{-1}$  (vs, NH), 3060 (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 3040 (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2965 (vs,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2945 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2935 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2910 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2870 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2850 (w,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1720 (vs, C=O/C=N), 1620 (vs, C=O/C=N), 1600 (s, C=C), 1580 (m), 1485 (s), 1450 (s), 1345 (s), 1335 (m), 1160 (s), 1100 (m), 1005 (s), 910 (w), 755 (m), 700 (vs).

**$^1\text{H}$  NMR** (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.78$  ppm (br, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.38 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.21 (br, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.40 (br, 4H, NCH<sub>2</sub>), 7.21 (m, 4H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.45 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 10.32 (br, 2H, NH).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 11.2$  ppm ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 24.6 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 27.0 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 40.1 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 55.9 (NCH<sub>2</sub>), 127.6, 128.7 (*o*-, *m*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 130.5 (*p*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 131.3 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 164.3 (C=N), 176.4 (C=O).

**MS** (ESI, Chloroform/Methanol):  $m/z$  (%) = 602-595 (100) [ $\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{N}_4\text{O}_2\text{Pd}^+$ ], 259 (20).

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 598 (17) [ $\text{C}_{30}\text{H}_{43}\text{N}_4\text{O}_2\text{Pd}^+$ ], 567 (3), 352 (12) [ $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{OPd}^+$ ], 246 (4) [ $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}^+$ ], 189 (100) [ $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$ ], 146 (36), 104 (73) [ $\text{PhCNH}^+$ ], 57 (32) [ $\text{C}_4\text{H}_9^+$ ].

**UV/Vis** (Dichlormethan):  $\lambda_{\max}$  ( $\tilde{\nu}$ ,  $\epsilon$ ) = 406 nm (24631  $\text{cm}^{-1}$ , 189  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), 272 (36765, 23652).

**Formel:**  $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_2\text{PdCl}_2$

( $M = 670.03$  g/mol)

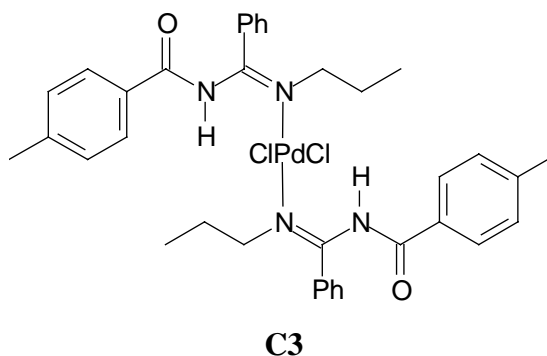
**Elementaranalyse:**

Ber. C 53.78 H 6.62 N 8.36

Gef. C 53.80 H 6.64 N 8.45

### F.6.3 Bis(*N*-(4-methylbenzoyl)-*N'*-*n*-propylbenzamidin)palladium(II)-chlorid (C3)

28 mg (0.100 mmol) *N*-(4-Methylbenzoyl)-*N'*-*n*-propylbenzamidin (**2b**) und 19 mg (0.050 mmol) Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid werden in 0.5 mL Chloroform gelöst. Nach 30 Minuten werden unter Rühren 2.0 mL Diethylether zugefügt. Die Lösung wird vorsichtig mit 10.0 mL Diethylether überschichtet. Innerhalb von drei bis fünf Tagen kristallisiert das Produkt aus. Die Kristallisation wird nach zwei Wochen abgebrochen. Das Produkt wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet.



**Ausbeute:** 26 mg (0.035 mmol, 70 %) **C3**, gelbe, stäbchenförmige Kristalle

**Smp.:** 204 °C (Zersetzung)

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3275$   $\text{cm}^{-1}$  (s, NH), 3060 (m,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 3030 (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2970 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2930 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2875 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1710 (s, C=O/C=N), 1620 (vs, C=O/C=N), 1600 (s, C=C), 1580 (sh, C=C), 1520 (m), 1470 (s), 1450 (sh), 1350 (s), 1295 (w), 1240 (s), 1195 (m), 1125 (m), 1080 (w), 1050 (m), 990 (m), 900 (w), 840 (m), 770 (m), 745 (s).

**$^1\text{H}$  NMR** (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.63$  ppm (br, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 0.82 (br, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.22 (br, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2.36 (s, 6H,  $\text{PhCH}_3$ ), 3.40 (br, 4H,  $\text{NCH}_2$ ), 7.15-8.00 (m, 18H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 10.88 (br, 2H, NH).

$^{13}\text{C}$  NMR (100.61 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 11.2 ppm ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 21.5 ( $\text{PhCH}_3$ ), 24.6 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 55.9 ( $\text{NCH}_2$ ), 127.8, 128.0, 128.7 (*o*-, *m*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 129.4, 130.7, 131.2 (*p*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ /*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 143.7 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 163.7 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 174.3 ( $\text{C}=\text{O}$ ).

MS (ESI, Chloroform/Methanol):  $m/z$  (%) = 757-765 (1) [ $\text{M}+\text{Na}^+$ ], 698-707 (3) [ $\text{M}-\text{Cl}^-$ ], 663-670 (100) [ $\text{C}_{36}\text{H}_{39}\text{N}_4\text{O}_2\text{Pd}^+$ ].

MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 664-666 (1) [ $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_2\text{PdH}^+$ ], 420 (3), 280 (49) [ $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}^+$ ], 237 (21) [ $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}^+-\text{C}_3\text{H}_7$ ], 189 (21) [ $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}^+-\text{Tol}$ ], 119 (100) [ $\text{TolCO}^+$ ], 104 (42) [ $\text{PhCNH}^+$ ], 91 (51) [ $\text{Tol}^+$ ], 58 (25).

UV/Vis (Dichlormethan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\tilde{\nu}$ ,  $\epsilon$ ) = 402 nm ( $24876\text{ cm}^{-1}$ ,  $227\text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), 274 (36496, sh,  $40622$ ), 248 ( $40323$ ,  $56741$ ).

Formel:  $\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_2\text{PdCl}_2$

( $M = 738.06\text{ g/mol}$ )

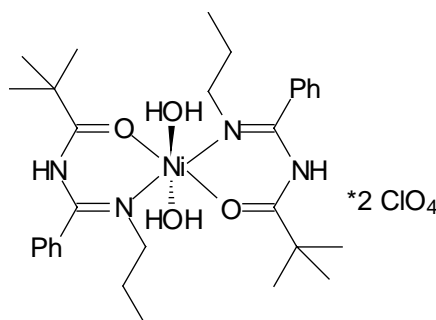
Elementaranalyse:

Ber. C 58.59 H 5.46 N 7.59

Gef. C 58.44 H 5.26 N 7.47

#### F.6.4 Bis(*N*-pivaloyl-*N'*-*n*-propylbenzamidin)nickel(II)-perchlorat-dihydrat (C4)

25 mg (0.100 mmol) *N*-Pivaloyl-*N'*-*n*-propylbenzamidin (**2a**) und 18 mg (0.050 mmol) Nickel(II)-perchlorat-hexahydrat werden in 1.0 mL Acetonitril gelöst. Die Lösung wird mit 12.0 mL Diethylether überschichtet. Nach einigen Stunden bildet sich am Boden der Lösung ein hellblaues Öl. Das Öl kristallisiert innerhalb mehrerer Tage zum Feststoff. Nach zwei Wochen wird die Kristallisation abgebrochen. Das Produkt in Form hellblauer Nadeln wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und unter Schutzgas aufbewahrt.



**C4**

**Ausbeute:** 37 mg (0.047 mmol, 94 %) **C4**, hellblaue, nadelförmige Kristalle

**Smp.:** 284 °C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3450 cm<sup>-1</sup> (vs, H<sub>2</sub>O), 3420 (sh, H<sub>2</sub>O), 3290 (m, NH), 3065 (m, CH<sub>arom.</sub>), 2980 (s, CH<sub>aliph.</sub>), 2945 (s, CH<sub>aliph.</sub>), 2900 (m, CH<sub>aliph.</sub>), 2880 (m, CH<sub>aliph.</sub>), 1680 (vs, C=O/C=N), 1505 (vs), 1455 (sh), 1405 (w), 1370 (s), 1270 (m), 1235 (w), 1205 (m), 1115 (s), 1090 (s), 1075 (s), 935 (m), 925 (m), 885 (w), 760 (m), 750 (w), 705 (s).

**<sup>1</sup>H NMR** (300.13 MHz, Acetonitril-D<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.11 ppm (br), 1.50 (br), 3.64 (br), 4.55 (br), 5.17 (br), 7.29 (br), 7.86 (br), 10.34 (sh), 10.43 (br).

**MS** (MALDI, Matrix DCTB):  $m/z$  (%) = 549 (25) [C<sub>30</sub>H<sub>43</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Ni<sup>+</sup>], 403 (70) [C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>ONiClO<sub>4</sub><sup>+</sup>], 304 (30) [C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>ONi<sup>+</sup>], 247 (35) [C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O+H<sup>+</sup>].

**UV/Vis** (Acetonitril):  $\lambda_{\max}$  ( $\tilde{\nu}$ ,  $\epsilon$ ) = 576 nm (17361 cm<sup>-1</sup>, 24 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>), 436 (22936, 24), 377 (26525, sh, 38), 261 (38314, sh, 15486), 232 (43103, 24654), 197 (50761, 36111).

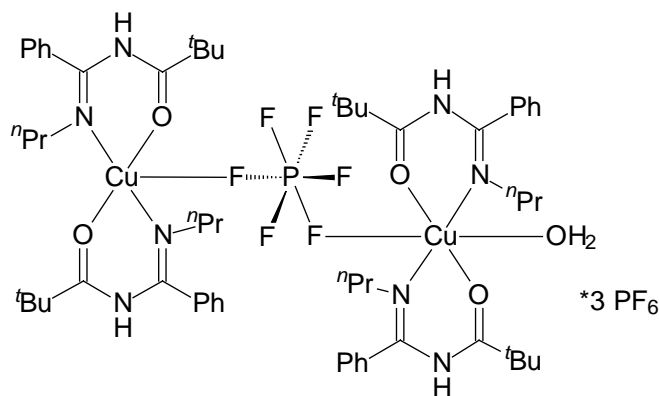
**Formel:** C<sub>30</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Ni·2ClO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (M = 786.33 g/mol)

**Elementaranalyse:** Ber. C 45.82 H 6.15 N 7.13

Gef. C 45.45 H 6.31 N 7.40

### F.6.5 Bis(bis(*N*-pivaloyl-*N'*-*n*-propylbenzamidin))kupfer(II)-hexafluorophosphat-monohydrat (C5)

25 mg (0.100 mmol) *N*-Pivaloyl-*N'*-*n*-propylbenzamidin (**2a**) und 19 mg (0.050 mmol) Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-hexafluorophosphat werden in 0.3 mL Dichlormethan gelöst. Nach 30 Minuten werden 6.0 mL Diethylether hinzugefügt. Es tritt eine leichte Trübung auf. Man filtriert und überschichtet das Filtrat mit 6.0 mL Diethylether. Nach mehreren Stunden fallen blaue Kristalle in Form kleiner Stäbchen aus. Die Kristallisation wird nach einer Woche abgebrochen. Das Produkt wird abgesaugt und mit Diethylether gewaschen.

**C5**

**Ausbeute:** 13 mg (0.008 mmol, 61 % bezogen auf  $\text{PF}_6^-$ ) **C5**, blaue, stäbchenförmige Kristalle

**Smp.:** 231 °C (Zersetzung)

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3435 \text{ cm}^{-1}$  (sh, NH), 3365 (s, NH), 3070 (m,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2985 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2940 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2880 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1660 (vs, C=O/C=N), 1640 (sh), 1505 (vs), 1470 (sh), 1450 (sh), 1410 (w), 1375 (w), 1310 (w), 1285 (m), 1230 (w), 1205 (m), 1110 (w), 1030 (w), 945 (w), 925 (w), 840 (vs, PF), 780 (w), 765 (m), 705 (s).

**$^1\text{H}$  NMR** (400.13 MHz, Acetonitril- $\text{D}_3$ ):  $\delta = 1.30$  ppm (m), 2.34 (br), 3.44 (br), 5.94 (br), 7.64 (s), 9.56 (br), 12.23 (br).

**MS** (ESI, Chloroform/Methanol):  $m/z$  (%) = 639 (2), 401 (6), 287 (22), 247 (100) [ $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O} + \text{H}^+$ ].

**UV/Vis** (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\tilde{\nu}$ ,  $\epsilon$ ) = 652 nm ( $15337 \text{ cm}^{-1}$ ,  $218 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), 267 (37453, sh, 14870), 227 (44053, 50402), 199 (50251, 76678).

**Formel:**  $\text{C}_{60}\text{H}_{88}\text{N}_8\text{O}_4\text{Cu}_2\text{PF}_6 \cdot 3\text{PF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

( $M = 1710.37 \text{ g/mol}$ )

**Elementaranalyse:**

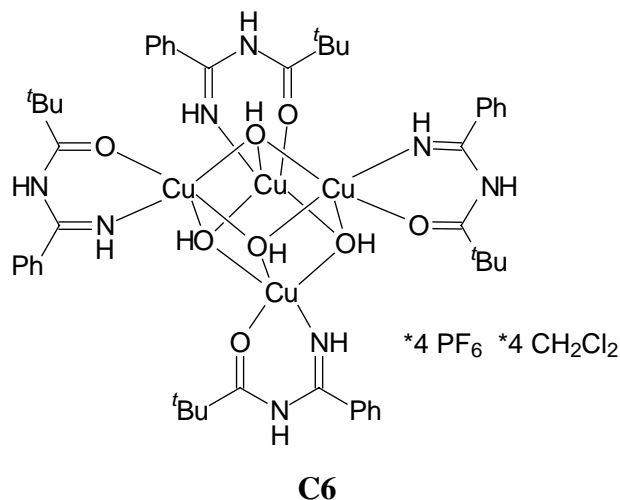
Ber. C 42.13 H 5.30 N 6.55

Gef. C 41.85 H 5.31 N 6.24

### F.6.6 *N*-Pivaloylbenzamidin-kupfer(II)-hexafluorophosphat-hydroxid-Tetramer (**C6**)

20 mg (0.100 mmol) *N*-Pivaloylbenzamidin (**3a**)<sup>[21]</sup> und 37 mg (0.100 mmol) Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-hexafluorophosphat werden in 5.0 mL Dichlormethan gelöst. Unter Rühren werden 0.1 mL vollentsalzenes Wasser zugefügt. Nach 10 Minuten Rühren wird filtriert. Das

Filtrat wird mit 7.0 mL Diethylether überschichtet. Innerhalb von Stunden beginnen blaue Kristalle zu wachsen. Die Kristallisation wird nach einer Woche abgebrochen. Das Produkt wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet.



**Ausbeute:** 22 mg (0.011 mmol, 43 %) **C6**, blaue, quaderförmige Kristalle

**Smp.:** 171.7 °C (DSC, Zersetzung)

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3620 \text{ cm}^{-1}$  (vs, OH), 3615 (vs, OH), 3425 (sh), 3390 (s, NH), 3380 (s, NH), 3340 (vs, NH), 3070 (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2980 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2970 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2940 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2920 (w,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2880 (w,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1680 (vs, C=O/C=N), 1645 (s), 1585 (w), 1555 (w), 1495 (vs), 1450 (m), 1405 (w), 1390 (m), 1375 (w), 1285 (w), 1275 (w), 1230 (m), 1190 (s), 1030 (w), 970 (w), 935 (sh), 845 (vs, PF), 785 (w), 760 (s), 740 (w), 700 (s).

**$^1\text{H NMR}$**  (300.13 MHz, Acetonitril- $\text{D}_3$ ):  $\delta = 1.61 \text{ ppm}$  (m), 2.42 (m), 2.92 (br), 3.90 (m), 5.35 (br), 5.93 (s), 7.82 (br), 8.04 (br), 8.55 (m), 10.28 (br).

**MS** (ESI, Acetonitril):  $m/z$  (%) = 616-619 (4) [ $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_2\text{CuPF}_6^+$ ], 470-473 (25) [ $\text{C}_{24}\text{H}_{31}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cu}^+$ ], 236 (46) [ $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_2\text{Cu}^{2+}$ ], 205 (100) [ $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}+\text{H}^+$ ].

**UV/Vis** (Acetonitril):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\tilde{\nu}$ ,  $\epsilon$ ) = 625 nm ( $16000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $278 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), 247 (40486, 70367), 202 (49505, 112200).

**Formel:**  $\text{C}_{48}\text{H}_{68}\text{N}_8\text{O}_8\text{Cu}_4 \cdot 4\text{PF}_6 \cdot 4\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (M = 2058.88 g/mol)

**Elementaranalyse:** Ber. C 30.34 H 3.72 N 5.44

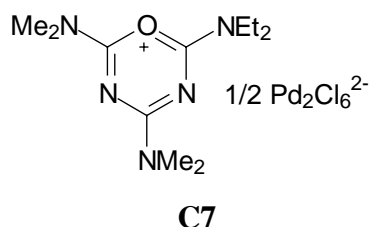
Gef. C 31.16 H 3.84 N 5.32

Nach Abspaltung eines Äquivalents Dichlormethan: Ber. C 31.03 H 3.78 N 5.68

### F.6.7 2-Diethylamino-4,6-bis(dimethylamino)-1-oxa-3,5-diazinium-trichloropalladat (C7) und Bis(dimethylamino)palladium(II)-chlorid (C8)

28 mg (0.100 mmol) 6-Diethylamino-2,4,6-tris(dimethylamino)-1-oxa-3,5-diaza-1,3,5-hexatrien (**16**) und 38 mg (0.100 mmol) Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid werden in 2.5 mL Dichlormethan gelöst. Nach Zugabe von 5.0 mL Diethylether wird für 5 Minuten gerührt. Es tritt eine leichte Trübung auf. Man filtriert und überschichtet das Filtrat mit 6.0 mL Diethylether. Innerhalb von vier bis zehn Tagen fällt **C7** in Form orangeroter Kristalle aus. Das Produkt wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet.

Nach weiteren vier Wochen fällt aus der Mutterlauge Bis(dimethylamino)palladium(II)-chlorid (**C8**) in Form gelber Kristalle aus.



**Ausbeute:** 15 mg (0.033 mmol, 33 %) **C7**, orangerote, stäbchenförmige Kristalle

**Smp.:** 195 °C

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 2975 \text{ cm}^{-1}$  (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2940 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2875 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1705 (s, C=O/C=N), 1610 (vs, C=O/C=N), 1600 (vs), 1475 (sh), 1455 (s), 1445 (s), 1415 (s), 1400 (s), 1380 (sh), 1360 (m), 1295 (w), 1275 (w), 1220 (w), 1205 (w), 1180 (m), 1165 (m), 1100 (w), 1085 (m), 1060 (w), 1000 (w), 950 (w), 920 (w), 835 (m), 775 (sh), 760 (s), 710 (w).

**$^1\text{H}$  NMR** (300.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.31$  ppm (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.33 (t,  $^3J = 7.2$  Hz, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 3.45 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.47 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.49 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.52 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>), 3.78 (q,  $^3J = 7.2$  Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>), 3.79 (q,  $^3J = 7.2$  Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (75.47 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 12.5$  ppm ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 13.9 ( $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 37.1, 38.0, 38.1, 38.4 (NCH<sub>3</sub>), 43.6, 44.8 (NCH<sub>2</sub>), 155.3, 156.1 (C=N), 160.1 (C=O).

**MS** (ESI, Chloroform/Methanol):  $m/z$  (%) = 241 (15) [ $\text{M-PdCl}_3^- + 1$ ], 240 (100) [ $\text{M-PdCl}_3^-$ ], 212 (9) [ $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_5\text{O}^+$ ].

**MS** (70 eV):  $m/z$  (%) = 240 (100) [ $\text{M-PdCl}_3^-$ ], 167 (9), 100 (15), 72 (70) [ $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2^+$ ].



**UV/Vis** (Acetonitril):  $\lambda_{\max}$  ( $\tilde{\nu}$ ,  $\epsilon$ ) = 451 nm (22173  $\text{cm}^{-1}$ , sh, 180  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), 400 (25000, 244), 330 (30303, 1076), 244 (40984, 47495), 214 (46729, 30147), 195 (51282, 26199).

**Formel:**  $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{N}_5\text{OPdCl}_3$  (M = 453.11 g/mol)

**Elementaranalyse:** Ber. C 29.16 H 4.89 N 15.46

Gef. C 28.84 H 4.64 N 15.40

### Nebenprodukt Bis(dimethylamino)palladium(II)-chlorid (C8):

**Ausbeute:** 5 mg (0.019 mmol, 19 %) **C8**, gelbe, quaderförmige Kristalle

**Smp.:** 206 °C

Lit.:<sup>[72]</sup> 208-210 °C

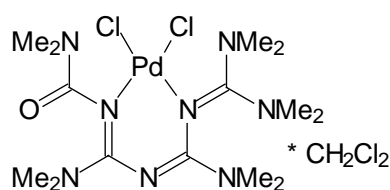
**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3220  $\text{cm}^{-1}$  (vs, NH), 3015 (m), 2980 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2925 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2895 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2865 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1605 (w), 1460 (vs), 1425 (m), 1415 (m), 1395 (m), 1255 (w), 1215 (w), 1135 (s), 1055 (vs), 1025 (s), 900 (s).

**MS** (ESI, Chloroform/Methanol):  $m/z$  (%) = 357 (15), 271 (22), 240 (100), 226 (65), 214 (86), 198 (44).

**Formel:**  $\text{C}_4\text{H}_{14}\text{N}_2\text{PdCl}_2$  (M = 267.49 g/mol)

### F.6.8 2,4,6,8,8-Pentakis(dimethylamino)-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen-palladium(II)-chlorid (C9)

33 mg (0.100 mmol) 2,4,6,8,8-Pentakis(dimethylamino)-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen (**18**) und 38 mg (0.100 mmol) Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid werden in 1.5 mL Dichlormethan gelöst. Nach 10 Minuten werden 2.0 mL Diethylether zugefügt. Es tritt eine leichte Trübung auf. Nach weiteren 10 Minuten Rühren wird filtriert. Das Filtrat wird mit 9.0 mL Diethylether überschichtet. Innerhalb weniger Stunden bilden sich rote Kristalle. Die Kristallisation wird nach fünf Tagen abgebrochen. Das Produkt wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet.



**C9**

**Ausbeute:** 43 mg (0.073 mmol, 73 %) **C9**, rote, plättchenförmige Kristalle

**Smp.:** 131 °C (Zersetzung)

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3035 \text{ cm}^{-1}$  (m), 2960 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2930 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2890 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2875 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1595 (vs, C=O/C=N), 1540 (s), 1520 (m), 1445 (w), 1400 (sh), 1465 (m), 1375 (vs), 1305 (m), 1280 (w), 1270 (w), 1240 (w), 1175 (m), 1065 (m), 1040 (m), 1015 (w), 905 (w), 870 (w), 815 (w), 775 (w), 730 (m), 715 (m).

**$^1\text{H NMR}$**  (300.13 MHz, 298K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.16$  ppm (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.67 (br, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.93 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.14 (br, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 3.21 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.29 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 5.31 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (75.47 MHz, 298K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 38.2$  ppm ( $\text{CH}_3$ ), 38.5, 38.7, 39.3, 40.6, 41.1 ( $\text{CH}_3$ ), 53.5 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 151.6, 158.4, 162.1, 162.6, 162.8, 163.4, 163.6, 167.3 (C=O/C=N).

**$^1\text{H NMR}$**  (599.86 MHz, 248K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.47$  ppm (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.71 (br, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.87 (br, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.92 (br, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.97 (br, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.01 (br, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.08 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.20 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.48 (br, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 5.31 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (100.61 MHz, 248K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 38.0$  ppm ( $\text{CH}_3$ ), 38.2 ( $\text{CH}_3$ ), 38.3 (br,  $\text{CH}_3$ ), 38.9 ( $\text{CH}_3$ ), 39.1 ( $\text{CH}_3$ ), 39.4 (br,  $\text{CH}_3$ ), 39.9 ( $\text{CH}_3$ ), 40.1 (br,  $\text{CH}_3$ ), 41.0 (br,  $\text{CH}_3$ ), 42.3 (br,  $\text{CH}_3$ ), 44.4 ( $\text{CH}_3$ ), 47.2 ( $\text{CH}_3$ ), 53.5 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 150.8, 157.6, 160.8, 162.0, 162.1, 162.8, 163.4, 166.7 (C=O/C=N).

**MS** (ESI, Chloroform/Methanol):  $m/z$  (%) = 497-505 (3)  $[\text{M}-\text{CH}_2\text{Cl}_2+\text{H}^+]$ , 465-471 (1)  $[\text{M}-\text{CH}_2\text{Cl}_2-\text{Cl}^-]$ , 327 (100)  $[\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{O}+\text{H}^+]$ .

**UV/Vis** (Dichlormethan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\tilde{\nu}$ ,  $\epsilon$ ) = 479 nm ( $20877 \text{ cm}^{-1}$ , sh,  $340 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), 402 (24876, 768), 290 (34483, sh, 15450), 260 (38462, sh, 22477).

**Formel:**  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{N}_8\text{OPdCl}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (M = 588.70 g/mol)

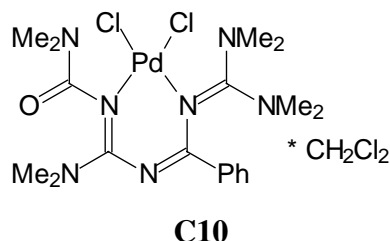
**Elementaranalyse:** Ber. C 30.60 H 5.48 N 19.03

Gef. C 30.66 H 5.31 N 19.16

### F.6.9 2,4,8,8-Tetrakis(dimethylamino)-6-phenyl-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen-palladium(II)-chlorid (**C10**)

36 mg (0.100 mmol) 2,4,8,8-Tetrakis(dimethylamino)-6-phenyl-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen (**19**) und 38 mg (0.100 mmol) Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid werden in

3.0 mL Dichlormethan gelöst. Nach 10 Minuten werden unter Rühren 2.0 mL Diethylether zugefügt. Die Lösung wird vorsichtig mit 7.0 mL Diethylether überschichtet. Innerhalb weniger Stunden bilden sich orangegelbe Kristalle. Die Kristallisation wird nach fünf Tagen abgebrochen. Das Produkt wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet.



**Ausbeute:** 51 mg (0.082 mmol, 82 %) **C10**, orangegelbe, plättchenförmige Kristalle

**Smp.:** 148 °C (Zersetzung)

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3060 \text{ cm}^{-1}$  (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 3035 (m,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 3020 (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2970 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2930 (s,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1620 (vs, C=O/C=N), 1605 (s, C=O/C=N), 1580 (sh, C=C), 1505 (s), 1490 (m), 1450 (m), 1395 (vs), 1375 (s), 1335 (m), 1295 (s), 1200 (m), 1175 (w), 1040 (m), 900 (w), 875 (w), 780 (s), 720 (m), 710 (m).

**$^1\text{H}$  NMR** (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.68$  ppm (br, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.25 (br, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3.42 (s, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 5.31 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 7.34-7.41 (m, 5H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR** (100.61 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 38.8$  ppm ( $\text{CH}_3$ ), 40.0, 40.1, 42.2 ( $\text{CH}_3$ ), 53.5 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 128.1, 128.5 (*o*-, *m*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 130.9 (*p*- $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 135.9 (*i*- $\text{C}_{\text{arom.}}$ ), 160.0, 161.7, 165.2, 169.0 (C=N/C=O).

**MS** (ESI, Chloroform/Methanol):  $m/z$  (%) = 556-565 (75) [ $\text{M}-\text{CH}_2\text{Cl}_2+\text{Na}^+$ ], 534-543 (10) [ $\text{M}-\text{CH}_2\text{Cl}_2+\text{H}^+$ ], 515-522 (18), 498-506 (100) [ $\text{M}-\text{CH}_2\text{Cl}_2-\text{Cl}$ ].

**UV/Vis** (Dichlormethan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\tilde{\nu}$ ,  $\epsilon$ ) = 474 nm (21097  $\text{cm}^{-1}$ , 250  $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), 335 (29851, sh, 7299), 253 (39526, sh, 24210).

**Formel:**  $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{N}_7\text{OPdCl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$

( $M = 621.73 \text{ g/mol}$ )

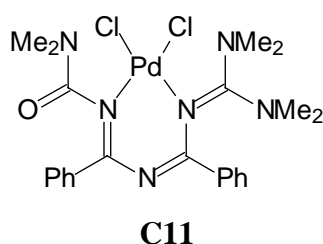
**Elementaranalyse:**

Ber. C 36.71 H 5.03 N 15.77

Gef. C 36.55 H 4.81 N 15.86

### F.6.10 2,8,8-Tris(dimethylamino)-4,6-diphenyl-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen-palladium(II)-chlorid (C11)

39 mg (0.100 mmol) 2,8,8-Tris(dimethylamino)-4,6-diphenyl-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen (**20**) und 38 mg (0.100 mmol) Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid werden in 1.0 mL Dichlormethan gelöst. Nach 15 Minuten werden unter Rühren 10.0 mL Diethylether zugefügt. Ein hellgelber Niederschlag tritt auf. Man rührt weitere 20 Minuten zur Vervollständigung der Fällung und filtriert. Das feinkristalline Produkt wird mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet. Durch Umkristallisation aus Acetonitril können zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.



**Ausbeute:** 54 mg (0.095 mmol, 95 %) **C11**, gelber Feststoff

**Smp.:** 183 °C (Zersetzung)

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu} = 3050 \text{ cm}^{-1}$  (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 3020 (w,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 2970 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 2930 (m,  $\text{CH}_{\text{aliph.}}$ ), 1670 (vs, C=O/C=N), 1625 (s, C=O/C=N), 1580 (w), 1530 (m), 1460 (s), 1430 (m), 1400 (s), 1375 (vs), 1330 (w), 1280 (m), 1200 (w), 1170 (w), 1140 (m), 1065 (w), 1020 (w), 900 (m), 780 (m), 730 (m), 700 (s).

**$^1\text{H NMR}$**  (360.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.69$  ppm (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.70 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.90 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.08 (br, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 7.29-7.33 (m, 6H,  $\text{CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.39 (m, 2H,  $o\text{-CH}_{\text{arom.}}$ ), 7.58 (m, 2H,  $o\text{-CH}_{\text{arom.}}$ ).

**$^{13}\text{C NMR}$**  (90.56 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 35.3$  ppm ( $\text{CH}_3$ ), 38.5, 42.2 ( $\text{CH}_3$ ), 125.4, 127.0, 127.8, 128.6 ( $o\text{-}, m\text{-CH}_{\text{arom.}}$ ), 129.7, 129.8 ( $p\text{-CH}_{\text{arom.}}$ ), 137.5, 138.4 ( $i\text{-C}_{\text{arom.}}$ ), 158.5, 160.0, 160.3, 168.8 (C=N/C=O).

**MS** (ESI, Chloroform/Methanol):  $m/z$  (%) = 590-596 (18) [ $\text{M}+\text{Na}^+$ ], 550-557 (21), 531-537 (100) [ $\text{M}-\text{Cl}^-$ ], 512-517 (12), 452-458 (20).

**UV/Vis** (Dichlormethan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\tilde{\nu}$ ,  $\epsilon$ ) = 434 nm ( $23041 \text{ cm}^{-1}$ , sh,  $253 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), 376 (26596, sh, 3167), 346 (28902, 5845), 253 (39526, sh, 22174).

**Formel:** C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>OPdCl<sub>2</sub>

(M = 569.82 g/mol)

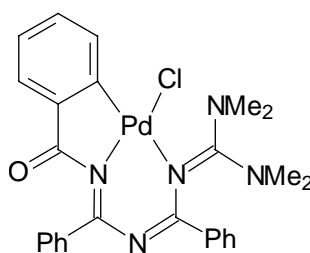
**Elementaranalyse:**

Ber. C 46.37 H 4.95 N 14.75

Gef. C 45.76 H 4.68 N 14.40

**F.6.11 8,8-Bis(dimethylamino)-2,4,6-diphenyl-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen-palladium(II)-chlorid (C12)**

43 mg (0.100 mmol) 8,8-Bis(dimethylamino)-2,4,6-triphenyl-1-oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen (**21**) und 38 mg (0.100 mmol) Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid werden in 2.0 mL Dichlormethan gelöst. Nach Zugabe von 4.0 mL Diethylether wird für 5 Minuten gerührt. Es tritt eine leichte Trübung auf. Man filtriert und überschichtet das Filtrat mit 6.0 mL Diethylether. Innerhalb von zwei bis drei Wochen fällt **C12** in Form gelber Kristalle aus. Das Produkt wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet.

**C12****Ausbeute:** 7 mg (0.012 mmol, 12 %) **C12**, gelbe, plättchenförmige Kristalle**Smp.:** 244-246 °C (Zersetzung)

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3065 cm<sup>-1</sup> (m, CH<sub>arom.</sub>), 3050 (m, CH<sub>arom.</sub>), 3015 (w, CH<sub>arom.</sub>), 2960 (m, CH<sub>aliph.</sub>), 2925 (s, CH<sub>aliph.</sub>), 2855 (m, CH<sub>aliph.</sub>), 1680 (s, C=O/C=N), 1625 (s, C=O/C=N), 1580 (w, C=C), 1560 (w), 1530 (w), 1485 (s), 1465 (vs), 1440 (m), 1365 (s), 1290 (w), 1265 (s), 1200 (m), 1100 (w), 1025 (w), 905 (m), 870 (m), 770 (m), 740 (m), 700 (s).

**<sup>1</sup>H NMR** (599.86 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.82 ppm (br, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.05 (br, 6H, CH<sub>3</sub>), 3.26 (br, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.05 (m, 1H, CH<sub>arom.</sub>), 7.19 (m, 1H, CH<sub>arom.</sub>), 7.36-7.59 (m, 7H, CH<sub>arom.</sub>), 7.65 (m, 2H, *o*-CH<sub>arom.</sub>), 7.94 (m, 1H, *o*-CH<sub>arom.</sub>), 8.10 (m, 2H, *o*-CH<sub>arom.</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (150.85 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 41.2 ppm (CH<sub>3</sub>), 42.5 (CH<sub>3</sub>), 124.8, 127.1, 128.1, 128.5, 128.8 (*o*-, *m*-CH<sub>arom.</sub>), 130.0, 131.1, 132.1 (*p*-CH<sub>arom.</sub>), 134.6, 137.6, 137.9 (*i*-C<sub>arom.</sub>), 149.3 (C-Pd), 163.7, 168.2, 169.0 (C=N), 182.3 (C=O).

**MS** (ESI, Chloroform/Methanol):  $m/z$  (%) = 586-593 (30)  $[M+Na^+]$ , 564-572 (100)  $[M+H^+]$ , 528-534 (18)  $[M-Cl^-]$ .

**UV/Vis** (Dichlormethan):  $\lambda_{max}$  ( $\tilde{\nu}$ ,  $\epsilon$ ) = 447 nm (22371  $cm^{-1}$ , 4576  $M^{-1}cm^{-1}$ ), 376 (26596, 5024), 292 (34247, 26172), 228 (43860, 49699).

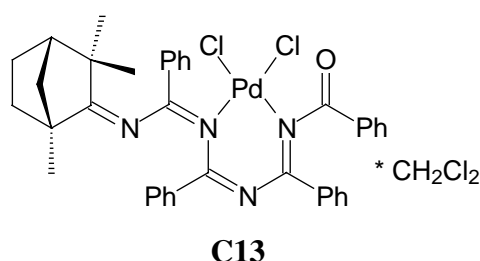
**Formel:**  $C_{26}H_{26}N_5OPdCl$  (M = 566.39 g/mol)

**Elementaranalyse:** Ber. C 55.14 H 4.63 N 12.36

Gef. C 54.98 H 4.57 N 12.19

**F.6.12 10-(1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yliden)-1-oxa-2,4,6,8-tetraphenyl-3,5,7,9-tetraaza-1,3,5,7,9-decapentaen-palladium(II)-chlorid (C13)**

56 mg (0.100 mmol) 10-(1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]hept-2-yliden)-1-oxa-2,4,6,8-tetraphenyl-3,5,7,9-tetraaza-1,3,5,7,9-decapentaen (**11**) und 38 mg (0.100 mmol) Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid werden in 3.5 mL Dichlormethan gelöst. 5.0 mL Diethylether werden zugegeben. Die Lösung wird mit 10.0 mL Diethylether überschichtet. Nach 1 bis 2 Tagen bilden sich orange Kristalle. Die Kristallisation wird nach einer Woche abgebrochen. Das Produkt wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und an der Luft getrocknet.



**Ausbeute:** 74 mg (0.089 mmol, 90 %) **C13**, orangegelbe, nadelförmige Kristalle

**Smp.:** 145 °C (Zersetzung)

**IR** (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3070  $cm^{-1}$  (m,  $CH_{arom.}$ ), 2965 (s,  $CH_{aliph.}$ ), 2940 (m,  $CH_{aliph.}$ ), 2860 (m,  $CH_{aliph.}$ ), 1725 (s, C=O/C=N), 1710 (vs, C=O/C=N), 1595 (s, C=C<sub>arom.</sub>), 1575 (s, C=C<sub>arom.</sub>), 1510 (s), 1490 (s), 1460 (m), 1335 (m), 1265 (s), 1230 (m), 1190 (w), 1060 (m), 1020 (s), 875 (m), 775 (s), 710 (s).

**<sup>1</sup>H NMR** (300.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.11 ppm (s, br, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.60 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.99 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.00-2.39 (m, 7H, CH<sub>aliph.</sub>), 5.31 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 7.03 (m, 2H, *o*-CH<sub>arom.</sub>), 7.24-7.84 (m, 12H, CH<sub>arom.</sub>), 8.32 (m, 2H, *o*-CH<sub>arom.</sub>), 8.90 (m, 2H, *o*-CH<sub>arom.</sub>), 9.06 (m, 2H, *o*-CH<sub>arom.</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR** (75.47 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 17.1 ppm (CH<sub>3</sub>), 20.7 (CH<sub>3</sub>), 24.4 (CH<sub>2</sub>), 25.4 (CH<sub>3</sub>), 31.9, 43.4 (CH<sub>2</sub>), 45.0 (CH), 53.5 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), 54.5 (C<sub>qu.</sub>), 128.3, 128.7, 129.0, 130.1, 130.7, 133.0, 133.7, 134.5 (CH<sub>arom.</sub>), 162.8, 165.4, 171.1, 178.2, 192.5 (C=N/C=O).

**MS** (ESI, Chloroform/Methanol):  $m/z$  (%) = 1340-1348 (16), 1202-1213 (20), 1062-1069 (22), 757-769 (19) [M-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>+Na<sup>+</sup>], 735-744 (15) [M-CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>+H<sup>+</sup>], 667-674 (100) [C<sub>38</sub>H<sub>35</sub>N<sub>4</sub>OPd<sup>+</sup>], 592-597 (78) [C<sub>38</sub>H<sub>35</sub>N<sub>4</sub>OPd<sup>+</sup>-Ph], 565 (29) [C<sub>38</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>O+H<sup>+</sup>], 457-463 (47).

**UV/Vis** (Dichlormethan):  $\lambda_{\max}$  ( $\tilde{\nu}$ ,  $\epsilon$ ) = 446 nm (22422 cm<sup>-1</sup>, 591 M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>), 370 (27027, sh, 6087), 312 (32051, sh, 24259), 291 (34364, sh, 24259), 262 (38168, 40480).

**Formel:** C<sub>38</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>OPdCl<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (M = 826.98 g/mol)

**Elementaranalyse:** Ber. C 56.64 H 4.63 N 6.77

Gef. C 56.30 H 4.50 N 6.73

## F.7 Katalyse

### F.7.1 Polymerisationsreaktionen

#### F.7.1.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

Die Polymerisationsexperimente werden in einem 1 L Glasautoklaven der Firma *Büchi* durchgeführt. Der Autoklav wird im Trockenschrank erwärmt, heiß zusammengesetzt und etwa eine Stunde evakuiert. Anschließend wird mit Argon belüftet. Der Autoklav enthält einen Rührer mit Magnetkupplung, zudem ist er mit einem Kryostaten verbunden, so daß eine Reaktionstemperatur eingestellt werden kann. Die Polymerisationsversuche werden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Im Argongegenstrom werden 200 mL absolutes Toluol und 20 mL einer 10 %igen Methylalumoxanlösung in Toluol eingefüllt. Die Reaktionslösung wird bei Raumtemperatur und 2 bar Ethendruck etwa 45 Minuten mit einer Geschwindigkeit von 800 U/min. gerührt, um die Lösung mit Ethen zu sättigen. Der 0.01 bis 0.05 mmol Katalysator werden in etwa 5 mL absolutem Toluol gelöst und durch ein Septum eingespritzt, um die Reaktion zu starten. Die Reaktionsmischung wird ein bis drei Stunden bei 2 bar Ethendruck gerührt.

Um die Reaktion abubrechen wird die Verbindung zur Ethengasflasche getrennt, und der Überdruck wird abgelassen. 20 mL einer 1:1 Mischung von 1 M Salzsäure und Methanol werden durch das Septum eingespritzt. Die Reaktionslösung wird noch etwa eine Stunde gerührt, um Ethenreste zu vertreiben. Anschließend werden 200 mL halbkonzentrierte Salzsäure zur Lösung gegeben, wodurch gebildetes Polyethen ausgefällt wird. Der gebildete Feststoff wird abfiltriert und anschließend mit 50 mL verdünnter Salzsäure und 50 mL Wasser gewaschen. Das Reaktionsprodukt wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

## F.7.2 Catechol-Oxidationsreaktion

### F.7.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

Eine  $2 \cdot 10^{-4}$  M Lösung der Komplexverbindung in luftgesättigtem Methanol wird erstellt. Jeweils 1 mL dieser Lösung wird in einer Quarzküvette (1 cm) mit 1 mL von Lösungen unterschiedlicher Konzentration von 3,5-Di-*tert.*-butylcatechol (3,5-DTBC) in luftgesättigtem Methanol versetzt. Innerhalb von 20 Minuten wird alle zwei Minuten ein UV-Spektrum gemessen. Ein Anstieg der Absorptionsbande bei  $\lambda_{\max} = 400$  nm ( $\epsilon = 1900 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) zeigt die Bildung des Oxidationsproduktes 3,5-Di-*tert.*-butyl-*o*-chinon (3,5-DTBQ) an.<sup>[110]</sup> Die mittlere Reaktionsgeschwindigkeit mit Standardabweichungen wird durch Mittelwertbildung über drei Einzelmessungen bestimmt. Zur Auswertung wird eine lineare Regression graphisch durchgeführt.



### F.7.3 Die Heck-Kupplung

#### F.7.3.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

Eine Lösung aus Arylbromid und 1.0 bis 1.4 Äquivalenten Olefin in Dimethylacetamid (DMAc) wird mit 1.2 Äquivalenten Hilfsbase und 2.0 bis 3.0 mol% Katalysator versetzt. Die Reaktionsmischung wird auf 75 bis 140 °C erwärmt. Regelmäßig werden Proben für die Gaschromatographie entnommen, um den Reaktionsverlauf zu überwachen. Nach ein bis sieben Tagen wird die Reaktion abgebrochen. Dazu wird vollentsalzenes Wasser zur erkalteten Reaktionsmischung gegeben. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige Phase noch dreimal mit Dichlormethan extrahiert, und die vereinigten Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert. Der Rückstand wird durch Umkristallisation gereinigt.

### F.7.4 Die Suzuki-Kupplung

#### F.7.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift

Ein Gemisch aus Arylbromid und 1.2 Äquivalenten Benzolboronsäure wird in Toluol mit 1.5 bis 2.0 Äquivalenten Hilfsbase und  $4.5 \cdot 10^{-4}$  bis 1.0 mol% Katalysator versetzt. Die Reaktionsmischung wird auf 50 bis 110 °C erwärmt. Zur Kontrolle des Reaktionsverlaufes werden regelmäßig Proben für die Gaschromatographie entnommen. Nach einer bis 72 Stunden wird die Reaktion abgebrochen. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur abgekühlt, und vollentsalzenes Wasser wird zugefügt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wäßrige Phase noch dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird *in vacuo* entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch oder durch Kugelrohrdestillation gereinigt.

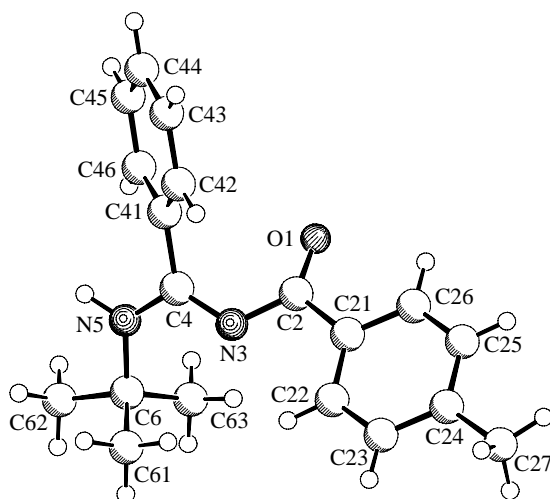
## G Anhang

### G.1 *N*-Acyl-*N'*-alkylamidin 2f

#### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE1646
Empirical formula	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O
Formula weight	294.39
Temperature	223(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2 <sub>1</sub> /c (No. 14)
Unit cell dimensions	a = 10.315(2) Å b = 10.086(1) Å * = 106.88(2)°. c = 17.440(3) Å
Volume	1736.2(5) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.126 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.547 mm <sup>-1</sup>
F(000)	632
Crystal size	0.25 x 0.15 x 0.10 mm
Theta range for data collection	4.48 to 74.27°.
Limiting indices	-12 ≤ h ≤ 0, -12 ≤ k ≤ 0, -20 ≤ l ≤ 21
Reflections collected / unique	3731 / 3530 [R(int) = 0.0211]
Completeness to theta = 74.27	99.9 %
Max. and min. transmission	0.9474 and 0.8755
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	3530 / 0 / 206
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.024
Final R indices [I > 2*(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0497, wR <sub>2</sub> = 0.1289
R indices (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0851, wR <sub>2</sub> = 0.1493
Largest diff. peak and hole	0.166 and -0.193 eÅ <sup>-3</sup>

#### Abbildung mit Atombezeichnungen



**Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad) für 2f**

O(1) - C(2)	1.236 (2)
C(2) - N(3)	1.355 (2)
C(2) - C(21)	1.494 (2)
C(21) - C(22)	1.382 (2)
C(21) - C(26)	1.384 (2)
C(22) - C(23)	1.380 (2)
C(23) - C(24)	1.381 (3)
C(24) - C(25)	1.382 (3)
C(24) - C(27)	1.506 (3)
C(25) - C(26)	1.383 (3)
N(3) - C(4)	1.314 (2)
C(4) - N(5)	1.325 (2)
C(4) - C(41)	1.496 (2)
C(41) - C(46)	1.385 (2)
C(41) - C(42)	1.392 (2)
C(42) - C(43)	1.386 (2)
C(43) - C(44)	1.378 (3)
C(44) - C(45)	1.377 (3)
C(45) - C(46)	1.385 (3)
N(5) - C(6)	1.485 (2)
C(6) - C(63)	1.507 (3)
C(6) - C(61)	1.515 (3)
C(6) - C(62)	1.526 (3)

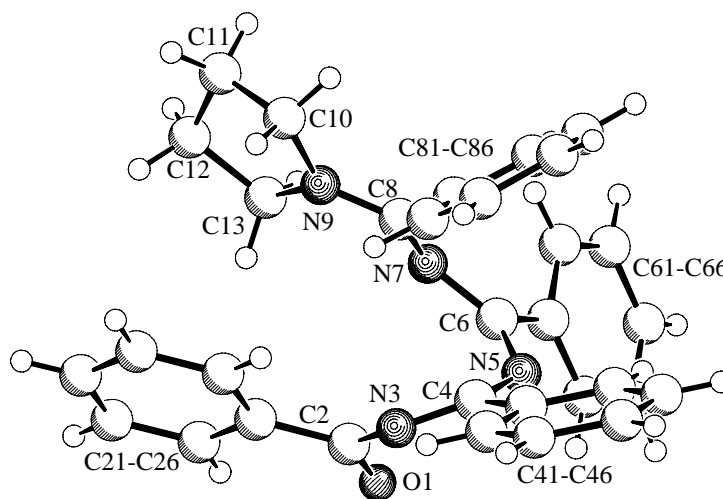
O(1) - C(2) - N(3)	125.60 (16)
O(1) - C(2) - C(21)	119.26 (16)
N(3) - C(2) - C(21)	115.01 (14)
C(22) - C(21) - C(26)	118.03 (16)
C(22) - C(21) - C(2)	122.83 (16)
C(26) - C(21) - C(2)	119.15 (15)
C(23) - C(22) - C(21)	120.84 (18)
C(22) - C(23) - C(24)	121.47 (18)
C(23) - C(24) - C(25)	117.54 (17)
C(23) - C(24) - C(27)	121.89 (19)
C(25) - C(24) - C(27)	120.57 (18)
C(24) - C(25) - C(26)	121.37 (18)
C(25) - C(26) - C(21)	120.76 (18)
C(4) - N(3) - C(2)	121.52 (15)
N(3) - C(4) - N(5)	120.61 (15)
N(3) - C(4) - C(41)	124.22 (16)
N(5) - C(4) - C(41)	115.02 (15)
C(46) - C(41) - C(42)	118.88 (16)
C(46) - C(41) - C(4)	120.26 (15)
C(42) - C(41) - C(4)	120.86 (15)
C(43) - C(42) - C(41)	120.53 (17)
C(44) - C(43) - C(42)	119.97 (18)
C(45) - C(44) - C(43)	119.88 (18)
C(44) - C(45) - C(46)	120.42 (18)
C(45) - C(46) - C(41)	120.30 (18)
C(4) - N(5) - C(6)	126.57 (15)
N(5) - C(6) - C(63)	109.54 (19)
N(5) - C(6) - C(61)	110.18 (18)
C(63) - C(6) - C(61)	112.5 (2)
N(5) - C(6) - C(62)	106.07 (16)
C(63) - C(6) - C(62)	109.9 (2)
C(61) - C(6) - C(62)	108.5 (2)

## G.2 1-Oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen 9a

### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE1429
Empirical formula	C <sub>32</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O
Formula weight	484.58
Temperature	223(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system, space group	orthorhombic, P212121 (No. 19)
Unit cell dimensions	a = 10.768(4) Å b = 14.127(2) Å c = 17.164(2) Å
Volume	2611.0(11) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.233 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.596 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1024
Crystal size	0.25 x 0.25 x 0.15 mm
Theta range for data collection	4.05 to 74.35°.
Limiting indices	-13<=h<=0, -17<=k<=17, 0<=l<=21
Reflections collected / unique	5772 / 5315 [R(int) = 0.0246]
Completeness to theta = 74.35	99.8 %
Max. and min. transmission	0.9159 and 0.8653
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5315 / 0 / 335
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.058
Final R indices [I>2*(I)]	R1 = 0.0404, wR2 = 0.0992
R indices (all data)	R1 = 0.0646, wR2 = 0.1099
Absolute structure parameter	-0.2(3)
Extinction coefficient	0.0024(2)
Largest diff. peak and hole	0.258 and -0.178 eÅ <sup>-3</sup>

### Abbildung mit Atombezeichnungen



### Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad) für 9a

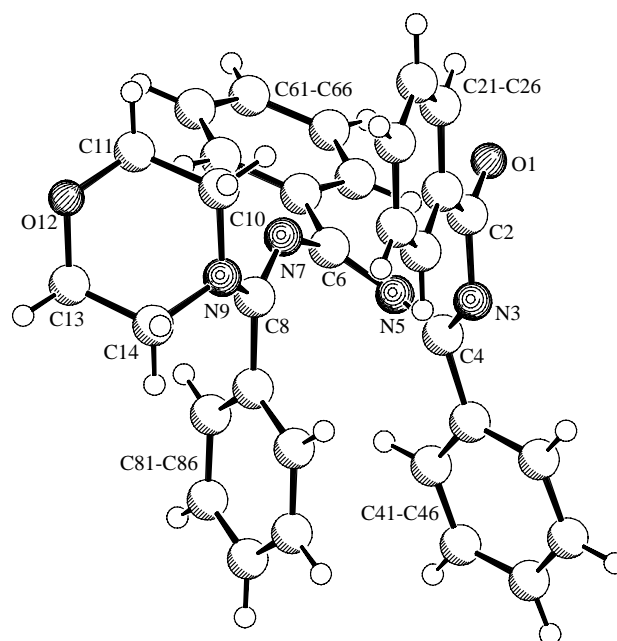
O(1) - C(2)	1.222 (2)	C(43) - C(42) - C(41)	120.2 (2)
C(2) - N(3)	1.391 (2)	C(44) - C(43) - C(42)	120.4 (2)
C(2) - C(21)	1.491 (3)	C(43) - C(44) - C(45)	119.9 (2)
C(21) - C(22)	1.387 (3)	C(44) - C(45) - C(46)	120.3 (2)
C(21) - C(26)	1.399 (3)	C(45) - C(46) - C(41)	120.27 (19)
C(22) - C(23)	1.379 (3)	C(6) - N(5) - C(4)	127.81 (16)
C(23) - C(24)	1.380 (4)	N(5) - C(6) - N(7)	129.04 (17)
C(24) - C(25)	1.374 (4)	N(5) - C(6) - C(61)	116.16 (16)
C(25) - C(26)	1.389 (3)	N(7) - C(6) - C(61)	114.69 (16)
N(3) - C(4)	1.295 (3)	C(66) - C(61) - C(62)	119.5 (2)
C(4) - N(5)	1.367 (2)	C(66) - C(61) - C(6)	121.10 (19)
C(4) - C(41)	1.487 (3)	C(62) - C(61) - C(6)	119.43 (19)
C(41) - C(42)	1.387 (3)	C(63) - C(62) - C(61)	120.0 (2)
C(41) - C(46)	1.395 (3)	C(64) - C(63) - C(62)	120.1 (2)
C(42) - C(43)	1.387 (3)	C(63) - C(64) - C(65)	120.3 (2)
C(43) - C(44)	1.371 (3)	C(64) - C(65) - C(66)	119.7 (2)
C(44) - C(45)	1.378 (3)	C(61) - C(66) - C(65)	120.3 (2)
C(45) - C(46)	1.381 (3)	C(8) - N(7) - C(6)	125.53 (16)
N(5) - C(6)	1.292 (2)	N(7) - C(8) - N(9)	117.56 (17)
C(6) - N(7)	1.367 (2)	N(7) - C(8) - C(81)	124.27 (16)
C(6) - C(61)	1.487 (3)	N(9) - C(8) - C(81)	117.94 (16)
C(61) - C(66)	1.379 (3)	C(82) - C(81) - C(86)	119.3 (2)
C(61) - C(62)	1.386 (3)	C(82) - C(81) - C(8)	118.8 (2)
C(62) - C(63)	1.385 (3)	C(86) - C(81) - C(8)	121.92 (18)
C(63) - C(64)	1.372 (4)	C(83) - C(82) - C(81)	119.8 (3)
C(64) - C(65)	1.377 (4)	C(84) - C(83) - C(82)	120.9 (3)
C(65) - C(66)	1.388 (3)	C(83) - C(84) - C(85)	120.1 (3)
N(7) - C(8)	1.310 (2)	C(84) - C(85) - C(86)	119.6 (3)
C(8) - N(9)	1.336 (2)	C(85) - C(86) - C(81)	120.2 (2)
C(8) - C(81)	1.493 (3)	C(8) - N(9) - C(10)	126.19 (17)
C(81) - C(82)	1.384 (3)	C(8) - N(9) - C(13)	121.32 (15)
C(81) - C(86)	1.389 (3)	C(10) - N(9) - C(13)	111.19 (16)
C(82) - C(83)	1.373 (4)	N(9) - C(10) - C(11)	103.38 (18)
C(83) - C(84)	1.367 (5)	C(12) - C(11) - C(10)	107.0 (2)
C(84) - C(85)	1.375 (5)	C(11) - C(12) - C(13)	105.1 (2)
C(85) - C(86)	1.387 (3)	N(9) - C(13) - C(12)	104.34 (17)
N(9) - C(10)	1.468 (2)		
N(9) - C(13)	1.470 (2)		
C(10) - C(11)	1.483 (4)		
C(11) - C(12)	1.475 (4)		
C(12) - C(13)	1.512 (3)		
O(1) - C(2) - N(3)	123.88 (19)		
O(1) - C(2) - C(21)	121.56 (19)		
N(3) - C(2) - C(21)	114.16 (17)		
C(22) - C(21) - C(26)	118.9 (2)		
C(22) - C(21) - C(2)	121.75 (18)		
C(26) - C(21) - C(2)	119.32 (19)		
C(23) - C(22) - C(21)	120.8 (2)		
C(22) - C(23) - C(24)	120.1 (2)		
C(25) - C(24) - C(23)	119.8 (2)		
C(24) - C(25) - C(26)	120.8 (2)		
C(25) - C(26) - C(21)	119.5 (2)		
C(4) - N(3) - C(2)	123.54 (17)		
N(3) - C(4) - N(5)	126.19 (18)		
N(3) - C(4) - C(41)	118.45 (17)		
N(5) - C(4) - C(41)	115.06 (16)		
C(42) - C(41) - C(46)	118.86 (18)		
C(42) - C(41) - C(4)	120.56 (17)		
C(46) - C(41) - C(4)	120.57 (17)		

## G.3 1-Oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen 9b

### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE1360
Empirical formula	C <sub>32</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
Formula weight	500.58
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2 <sub>1</sub> /n (No.14)
Unit cell dimensions	a = 10.472(1) Å b = 14.256(1) Å * = 104.59(1)°. c = 17.836(1) Å
Volume	2576.9(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.290 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.082 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1056
Crystal size	0.50 x 0.40 x 0.20 mm
Theta range for data collection	1.85 to 27.50°.
Limiting indices	-13<=h<=10, -18<=k<=16, -16<=l<=23
Reflections collected / unique	15622 / 5895 [R(int) = 0.0342]
Completeness to theta = 27.50	99.6 %
Max. and min. transmission	0.9838 and 0.9601
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5895 / 0 / 343
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.001
Final R indices [I>2*(I)]	R1 = 0.0489, wR2 = 0.1347
R indices (all data)	R1 = 0.0831, wR2 = 0.1568
Largest diff. peak and hole	0.151 and -0.213 eÅ <sup>-3</sup>

### Abbildung mit Atombezeichnungen



**Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad) für 9b**

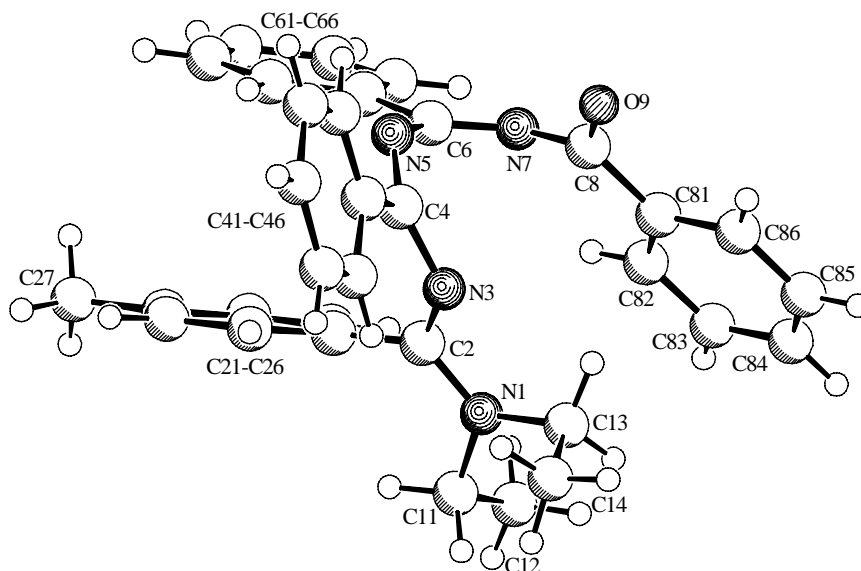
O(1) - C(2)	1.227 (2)	C(42) - C(41) - C(4)	120.05 (16)
C(2) - N(3)	1.391 (2)	C(43) - C(42) - C(41)	120.16 (19)
C(2) - C(21)	1.488 (2)	C(44) - C(43) - C(42)	120.64 (19)
C(21) - C(26)	1.386 (2)	C(45) - C(44) - C(43)	119.65 (18)
C(21) - C(22)	1.396 (2)	C(44) - C(45) - C(46)	120.3 (2)
C(22) - C(23)	1.393 (3)	C(41) - C(46) - C(45)	120.76 (17)
C(23) - C(24)	1.375 (3)	C(6) - N(5) - C(4)	127.52 (13)
C(24) - C(25)	1.371 (3)	N(5) - C(6) - N(7)	128.48 (14)
C(25) - C(26)	1.386 (3)	N(5) - C(6) - C(61)	117.06 (13)
N(3) - C(4)	1.293 (2)	N(7) - C(6) - C(61)	114.37 (13)
C(4) - N(5)	1.372 (2)	C(62) - C(61) - C(66)	119.06 (15)
C(4) - C(41)	1.487 (2)	C(62) - C(61) - C(6)	121.28 (14)
C(41) - C(46)	1.388 (2)	C(66) - C(61) - C(6)	119.66 (14)
C(41) - C(42)	1.397 (2)	C(61) - C(62) - C(63)	120.27 (16)
C(42) - C(43)	1.387 (3)	C(64) - C(63) - C(62)	120.03 (17)
C(43) - C(44)	1.376 (3)	C(63) - C(64) - C(65)	120.07 (17)
C(44) - C(45)	1.375 (3)	C(64) - C(65) - C(66)	120.20 (16)
C(45) - C(46)	1.388 (2)	C(65) - C(66) - C(61)	120.34 (16)
N(5) - C(6)	1.2893 (19)	C(8) - N(7) - C(6)	125.93 (12)
C(6) - N(7)	1.3742 (19)	N(7) - C(8) - N(9)	119.14 (13)
C(6) - C(61)	1.492 (2)	N(7) - C(8) - C(81)	124.26 (13)
C(61) - C(62)	1.389 (2)	N(9) - C(8) - C(81)	116.59 (13)
C(61) - C(66)	1.391 (2)	C(86) - C(81) - C(82)	119.24 (14)
C(62) - C(63)	1.389 (2)	C(86) - C(81) - C(8)	120.49 (14)
C(63) - C(64)	1.379 (3)	C(82) - C(81) - C(8)	120.26 (13)
C(64) - C(65)	1.378 (3)	C(83) - C(82) - C(81)	120.03 (15)
C(65) - C(66)	1.383 (2)	C(84) - C(83) - C(82)	120.21 (16)
N(7) - C(8)	1.2992 (19)	C(85) - C(84) - C(83)	119.91 (16)
C(8) - N(9)	1.3574 (19)	C(84) - C(85) - C(86)	120.53 (16)
C(8) - C(81)	1.493 (2)	C(85) - C(86) - C(81)	120.02 (16)
C(81) - C(86)	1.392 (2)	C(8) - N(9) - C(10)	119.57 (12)
C(81) - C(82)	1.395 (2)	C(8) - N(9) - C(14)	122.50 (12)
C(82) - C(83)	1.387 (2)	C(10) - N(9) - C(14)	110.43 (11)
C(83) - C(84)	1.380 (3)	N(9) - C(10) - C(11)	109.24 (13)
C(84) - C(85)	1.379 (3)	O(12) - C(11) - C(10)	111.50 (13)
C(85) - C(86)	1.383 (2)	C(13) - O(12) - C(11)	111.44 (12)
N(9) - C(10)	1.4653 (18)	O(12) - C(13) - C(14)	111.97 (13)
N(9) - C(14)	1.4668 (18)	N(9) - C(14) - C(13)	109.36 (13)
C(10) - C(11)	1.510 (2)		
C(11) - O(12)	1.4267 (19)		
O(12) - C(13)	1.424 (2)		
C(13) - C(14)	1.515 (2)		
O(1) - C(2) - N(3)	122.71 (15)		
O(1) - C(2) - C(21)	121.08 (16)		
N(3) - C(2) - C(21)	115.94 (14)		
C(26) - C(21) - C(22)	119.05 (16)		
C(26) - C(21) - C(2)	122.11 (15)		
C(22) - C(21) - C(2)	118.84 (16)		
C(23) - C(22) - C(21)	119.81 (19)		
C(24) - C(23) - C(22)	120.31 (19)		
C(25) - C(24) - C(23)	120.06 (18)		
C(24) - C(25) - C(26)	120.39 (19)		
C(21) - C(26) - C(25)	120.37 (17)		
C(4) - N(3) - C(2)	122.71 (14)		
N(3) - C(4) - N(5)	125.81 (15)		
N(3) - C(4) - C(41)	118.97 (14)		
N(5) - C(4) - C(41)	114.78 (14)		
C(46) - C(41) - C(42)	118.49 (16)		
C(46) - C(41) - C(4)	121.35 (15)		

## G.4 1-Oxa-3,5,7-triaza-1,3,5,7-octatetraen 9c

### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE1650
Empirical formula	C <sub>33</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O
Formula weight	500.63
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	triclinic, P-1 (No.2)
Unit cell dimensions	a = 10.232(1) Å * = 74.90(1)°. b = 15.918(1) Å * = 74.47(1)°. c = 18.317(1) Å * = 78.27(1)°.
Volume	2746.4(4) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.211 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.074 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1064
Crystal size	0.35 x 0.20 x 0.20 mm
Theta range for data collection	1.18 to 25.00°.
Limiting indices	-12<=h<=10, -16<=k<=18, -21<=l<=21
Reflections collected / unique	14467 / 9647 [R(int) = 0.0429]
Completeness to theta = 25.00	99.8 %
Max. and min. transmission	0.9853 and 0.9745
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	9647 / 0 / 691
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.010
Final R indices [I>2*(I)]	R1 = 0.0569, wR2 = 0.1158
R indices (all data)	R1 = 0.1337, wR2 = 0.1459
Largest diff. peak and hole	0.230 and -0.270 eÅ <sup>-3</sup>

### Abbildung mit Atombezeichnungen





### Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad) für 9c

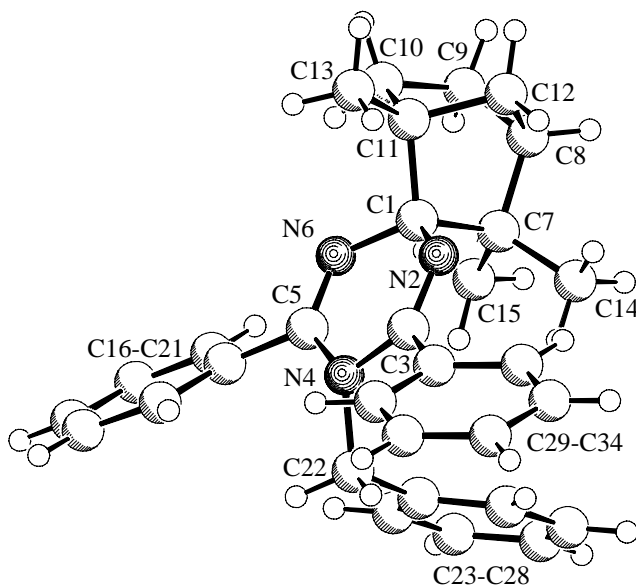
N(1A) - C(2A)	1.357 (3)	C(2A) - N(3A) - C(4A)	124.8 (2)
N(1A) - C(11A)	1.462 (3)	N(5A) - C(4A) - N(3A)	127.3 (2)
N(1A) - C(13A)	1.464 (3)	N(5A) - C(4A) - C(41A)	117.3 (2)
C(11A) - C(12A)	1.509 (3)	N(3A) - C(4A) - C(41A)	115.3 (2)
C(13A) - C(14A)	1.514 (3)	C(42A) - C(41A) - C(46A)	118.7 (2)
C(2A) - N(3A)	1.298 (3)	C(42A) - C(41A) - C(4A)	120.8 (2)
C(2A) - C(21A)	1.495 (3)	C(46A) - C(41A) - C(4A)	120.5 (3)
C(21A) - C(26A)	1.383 (3)	C(41A) - C(42A) - C(43A)	120.9 (3)
C(21A) - C(22A)	1.388 (3)	C(44A) - C(43A) - C(42A)	119.4 (3)
C(22A) - C(23A)	1.383 (3)	C(45A) - C(44A) - C(43A)	120.1 (3)
C(23A) - C(24A)	1.382 (4)	C(44A) - C(45A) - C(46A)	120.6 (3)
C(24A) - C(25A)	1.391 (4)	C(45A) - C(46A) - C(41A)	120.2 (3)
C(24A) - C(27A)	1.505 (4)	C(4A) - N(5A) - C(6A)	126.9 (2)
C(25A) - C(26A)	1.376 (4)	N(7A) - C(6A) - N(5A)	127.1 (3)
N(3A) - C(4A)	1.371 (3)	N(7A) - C(6A) - C(61A)	117.6 (2)
C(4A) - N(5A)	1.288 (3)	N(5A) - C(6A) - C(61A)	115.1 (2)
C(4A) - C(41A)	1.488 (3)	C(66A) - C(61A) - C(62A)	118.9 (3)
C(41A) - C(42A)	1.378 (4)	C(66A) - C(61A) - C(6A)	120.0 (2)
C(41A) - C(46A)	1.385 (4)	C(62A) - C(61A) - C(6A)	121.2 (3)
C(42A) - C(43A)	1.388 (4)	C(63A) - C(62A) - C(61A)	120.3 (3)
C(43A) - C(44A)	1.377 (4)	C(64A) - C(63A) - C(62A)	120.3 (3)
C(44A) - C(45A)	1.363 (4)	C(63A) - C(64A) - C(65A)	119.9 (3)
C(45A) - C(46A)	1.381 (4)	C(64A) - C(65A) - C(66A)	119.9 (3)
N(5A) - C(6A)	1.365 (3)	C(65A) - C(66A) - C(61A)	120.7 (3)
C(6A) - N(7A)	1.288 (3)	C(6A) - N(7A) - C(8A)	124.2 (2)
C(6A) - C(61A)	1.492 (4)	O(9A) - C(8A) - N(7A)	124.5 (3)
C(61A) - C(66A)	1.379 (4)	O(9A) - C(8A) - C(81A)	121.5 (3)
C(61A) - C(62A)	1.383 (3)	N(7A) - C(8A) - C(81A)	113.7 (2)
C(62A) - C(63A)	1.381 (4)	C(82A) - C(81A) - C(86A)	119.1 (3)
C(63A) - C(64A)	1.366 (4)	C(82A) - C(81A) - C(8A)	121.6 (3)
C(64A) - C(65A)	1.378 (4)	C(86A) - C(81A) - C(8A)	119.3 (2)
C(65A) - C(66A)	1.378 (4)	C(81A) - C(82A) - C(83A)	120.4 (3)
N(7A) - C(8A)	1.380 (3)	C(84A) - C(83A) - C(82A)	119.9 (3)
C(8A) - O(9A)	1.216 (3)	C(83A) - C(84A) - C(85A)	120.1 (3)
C(8A) - C(81A)	1.491 (4)	C(86A) - C(85A) - C(84A)	120.2 (3)
C(81A) - C(82A)	1.381 (3)	C(85A) - C(86A) - C(81A)	120.2 (3)
C(81A) - C(86A)	1.392 (3)		
C(82A) - C(83A)	1.387 (4)		
C(83A) - C(84A)	1.372 (4)		
C(84A) - C(85A)	1.380 (4)		
C(85A) - C(86A)	1.376 (4)		
C(2A) - N(1A) - C(11A)	123.9 (2)		
C(2A) - N(1A) - C(13A)	118.7 (2)		
C(11A) - N(1A) - C(13A)	115.4 (2)		
N(1A) - C(11A) - C(12A)	114.0 (2)		
N(1A) - C(13A) - C(14A)	113.03 (19)		
N(3A) - C(2A) - N(1A)	118.3 (2)		
N(3A) - C(2A) - C(21A)	122.5 (2)		
N(1A) - C(2A) - C(21A)	119.1 (2)		
C(26A) - C(21A) - C(22A)	118.4 (2)		
C(26A) - C(21A) - C(2A)	122.3 (2)		
C(22A) - C(21A) - C(2A)	119.2 (2)		
C(23A) - C(22A) - C(21A)	120.4 (2)		
C(24A) - C(23A) - C(22A)	121.3 (2)		
C(23A) - C(24A) - C(25A)	117.9 (2)		
C(23A) - C(24A) - C(27A)	120.8 (3)		
C(25A) - C(24A) - C(27A)	121.3 (3)		
C(26A) - C(25A) - C(24A)	121.0 (3)		
C(25A) - C(26A) - C(21A)	120.9 (2)		

## G.5 1,4-Dihydro-[1,3,5]triazin 24

### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE1541
Empirical formula	C <sub>31</sub> H <sub>33</sub> N <sub>3</sub>
Formula weight	447.60
Temperature	223(2) K
Wavelength	1.54178 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P21 (No. 4)
Unit cell dimensions	a = 10.948(2) Å b = 8.749(2) Å * = 90.23(3)°. c = 12.899(3) Å
Volume	1235.5(5) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.203 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.539 mm <sup>-1</sup>
F(000)	480
Crystal size	0.30 x 0.10 x 0.05 mm
Theta range for data collection	3.43 to 74.42°.
Limiting indices	-13<=h<=13, -10<=k<=0, -16<=l<=0
Reflections collected / unique	2818 / 2700 [R(int) = 0.0311]
Completeness to theta = 74.42	100.0 %
Max. and min. transmission	0.9736 and 0.8551
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2700 / 1 / 310
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.046
Final R indices [I>2*(I)]	R1 = 0.0557, wR2 = 0.1093
R indices (all data)	R1 = 0.1364, wR2 = 0.1399
Absolute structure parameter	0.8(13)
Largest diff. peak and hole	0.195 and -0.255 eÅ <sup>-3</sup>

### Abbildung mit Atombezeichnungen



### Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad) für 24

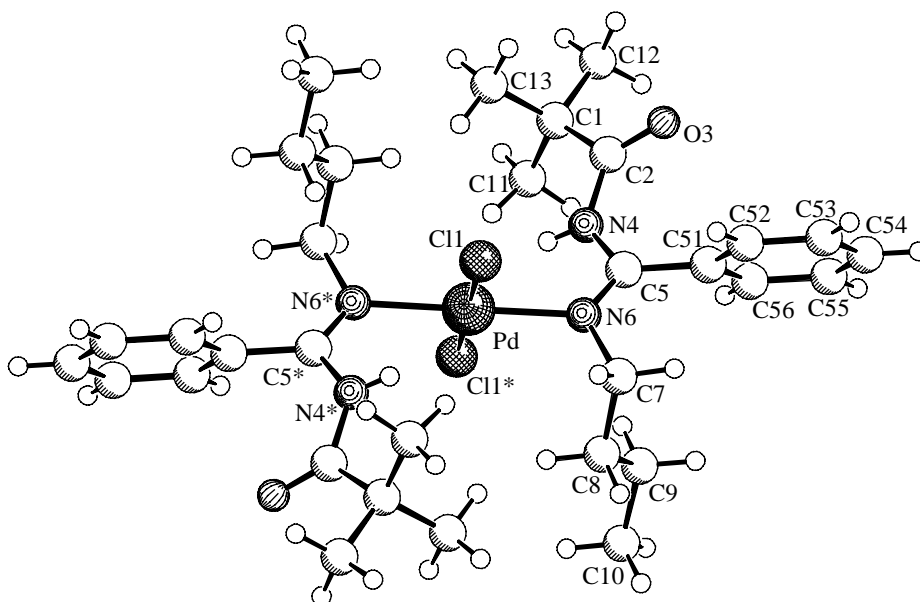
N(2) - C(3)	1.265 (6)	C(15) - C(7) - C(1)	112.4 (4)
N(2) - C(1)	1.475 (6)	C(8) - C(7) - C(1)	102.2 (4)
N(4) - C(5)	1.410 (5)	C(14) - C(7) - C(1)	112.6 (5)
N(4) - C(3)	1.413 (5)	C(9) - C(8) - C(12)	100.4 (5)
N(4) - C(22)	1.489 (6)	C(9) - C(8) - C(7)	110.7 (4)
N(6) - C(5)	1.269 (5)	C(12) - C(8) - C(7)	102.4 (4)
N(6) - C(1)	1.467 (5)	C(8) - C(9) - C(10)	102.6 (5)
C(1) - C(11)	1.557 (6)	C(11) - C(10) - C(9)	105.3 (5)
C(1) - C(7)	1.607 (8)	C(13) - C(11) - C(10)	115.1 (5)
C(3) - C(29)	1.484 (6)	C(13) - C(11) - C(12)	117.4 (5)
C(5) - C(16)	1.494 (6)	C(10) - C(11) - C(12)	100.1 (4)
C(7) - C(15)	1.526 (8)	C(13) - C(11) - C(1)	113.6 (5)
C(7) - C(8)	1.543 (6)	C(10) - C(11) - C(1)	108.5 (4)
C(7) - C(14)	1.543 (8)	C(12) - C(11) - C(1)	100.2 (4)
C(8) - C(9)	1.510 (7)	C(8) - C(12) - C(11)	95.3 (4)
C(8) - C(12)	1.533 (8)	C(21) - C(16) - C(17)	119.1 (4)
C(9) - C(10)	1.533 (8)	C(21) - C(16) - C(5)	118.0 (4)
C(10) - C(11)	1.528 (7)	C(17) - C(16) - C(5)	122.8 (4)
C(11) - C(13)	1.507 (8)	C(16) - C(17) - C(18)	120.2 (5)
C(11) - C(12)	1.538 (7)	C(19) - C(18) - C(17)	119.9 (5)
C(16) - C(21)	1.377 (6)	C(20) - C(19) - C(18)	120.2 (5)
C(16) - C(17)	1.388 (6)	C(19) - C(20) - C(21)	119.7 (5)
C(17) - C(18)	1.389 (6)	C(16) - C(21) - C(20)	120.9 (5)
C(18) - C(19)	1.380 (7)	N(4) - C(22) - C(23)	112.3 (4)
C(19) - C(20)	1.376 (8)	C(24) - C(23) - C(28)	117.3 (5)
C(20) - C(21)	1.387 (6)	C(24) - C(23) - C(22)	122.0 (5)
C(22) - C(23)	1.503 (7)	C(28) - C(23) - C(22)	120.8 (5)
C(23) - C(24)	1.382 (7)	C(23) - C(24) - C(25)	122.0 (6)
C(23) - C(28)	1.384 (6)	C(26) - C(25) - C(24)	119.2 (6)
C(24) - C(25)	1.384 (9)	C(25) - C(26) - C(27)	120.5 (7)
C(25) - C(26)	1.371 (8)	C(26) - C(27) - C(28)	119.4 (6)
C(26) - C(27)	1.371 (8)	C(23) - C(28) - C(27)	121.5 (5)
C(27) - C(28)	1.390 (8)	C(30) - C(29) - C(34)	118.3 (5)
C(29) - C(30)	1.383 (7)	C(30) - C(29) - C(3)	118.5 (5)
C(29) - C(34)	1.390 (7)	C(34) - C(29) - C(3)	123.2 (5)
C(30) - C(31)	1.391 (8)	C(29) - C(30) - C(31)	120.7 (6)
C(31) - C(32)	1.377 (9)	C(32) - C(31) - C(30)	120.3 (6)
C(32) - C(33)	1.375 (8)	C(33) - C(31) - C(30)	119.8 (6)
C(33) - C(34)	1.391 (7)	C(32) - C(33) - C(34)	119.9 (6)
		C(29) - C(34) - C(33)	121.0 (5)
C(3) - N(2) - C(1)	119.4 (4)		
C(5) - N(4) - C(3)	114.6 (4)		
C(5) - N(4) - C(22)	119.2 (4)		
C(3) - N(4) - C(22)	118.2 (4)		
C(5) - N(6) - C(1)	120.0 (4)		
N(6) - C(1) - N(2)	112.7 (4)		
N(6) - C(1) - C(11)	109.4 (4)		
N(2) - C(1) - C(11)	108.5 (4)		
N(6) - C(1) - C(7)	112.9 (4)		
N(2) - C(1) - C(7)	110.4 (4)		
C(11) - C(1) - C(7)	102.3 (4)		
N(2) - C(3) - N(4)	124.3 (4)		
N(2) - C(3) - C(29)	118.5 (4)		
N(4) - C(3) - C(29)	116.9 (4)		
N(6) - C(5) - N(4)	124.0 (4)		
N(6) - C(5) - C(16)	118.6 (4)		
N(4) - C(5) - C(16)	117.2 (4)		
C(15) - C(7) - C(8)	114.5 (5)		
C(15) - C(7) - C(14)	107.3 (5)		
C(8) - C(7) - C(14)	107.8 (4)		

## G.6 Komplex C1

### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE1784
Empirical formula	C <sub>32</sub> H <sub>48</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Pd
Formula weight	698.04
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2 <sub>1</sub> /n (No.14)
Unit cell dimensions	a = 10.716(1) Å b = 15.786(1) Å      * = 111.56(1)°. c = 10.911(1) Å
Volume	1716.6(2) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.350 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.729 mm <sup>-1</sup>
F(000)	728
Crystal size	0.45 x 0.25 x 0.20 mm
Theta range for data collection	2.28 to 30.53°.
Limiting indices	-14<=h<=15, -20<=k<=22, -13<=l<=15
Reflections collected / unique	16378 / 5213 [R(int) = 0.0423]
Completeness to theta = 30.53	99.1 %
Max. and min. transmission	0.8679 and 0.7350
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5213 / 0 / 194
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.013
Final R indices [I>2*(I)]	R1 = 0.0283, wR2 = 0.0695
R indices (all data)	R1 = 0.0358, wR2 = 0.0736
Largest diff. peak and hole	0.477 and -0.976 eÅ <sup>-3</sup>

### Abbildung mit Atombezeichnungen



### Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad) für C1

Pd-N (6)	2.0352 (12)
Pd-N (6) #1	2.0352 (12)
Pd-Cl (1) #1	2.3046 (5)
Pd-Cl (1)	2.3046 (5)
C (1) -C (13)	1.501 (3)
C (1) -C (12)	1.503 (3)
C (1) -C (11)	1.510 (4)
C (1) -C (2)	1.529 (2)
C (2) -O (3)	1.206 (2)
C (2) -N (4)	1.392 (2)
N (4) -C (5)	1.3874 (19)
C (5) -N (6)	1.2888 (19)
C (5) -C (51)	1.4910 (19)
C (51) -C (56)	1.386 (2)
C (51) -C (52)	1.389 (2)
C (52) -C (53)	1.387 (2)
C (53) -C (54)	1.378 (3)
C (54) -C (55)	1.380 (3)
C (55) -C (56)	1.390 (2)
N (6) -C (7)	1.4802 (19)
C (7) -C (8)	1.524 (2)
C (8) -C (9)	1.522 (2)
C (9) -C (10)	1.520 (3)

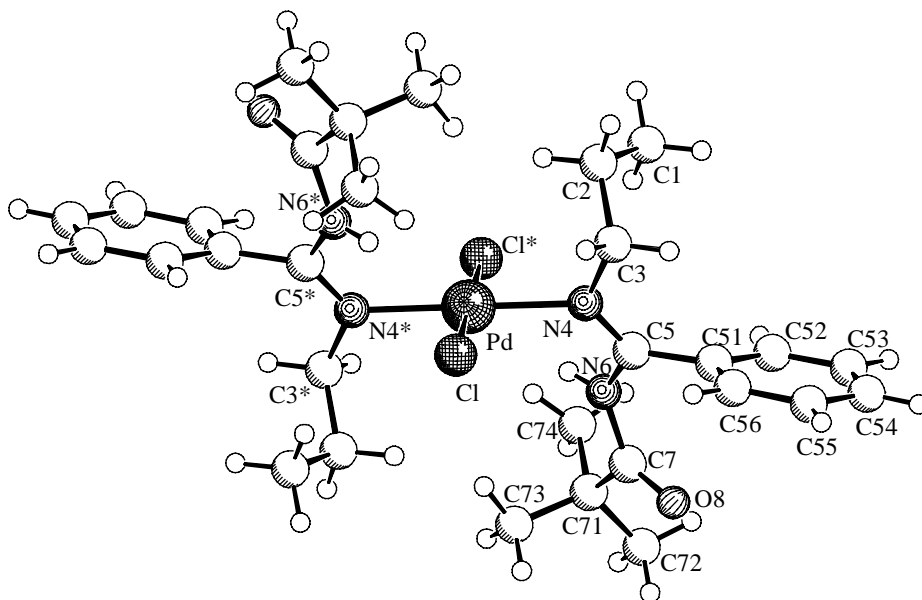
N (6) -Pd-N (6) #1	180.00 (5)
N (6) -Pd-Cl (1) #1	91.44 (4)
N (6) #1 -Pd-Cl (1) #1	88.56 (4)
N (6) -Pd-Cl (1)	88.56 (4)
N (6) #1 -Pd-Cl (1)	91.44 (4)
Cl (1) #1 -Pd-Cl (1)	180.0
C (13) -C (1) -C (12)	109.7 (3)
C (13) -C (1) -C (11)	110.6 (3)
C (12) -C (1) -C (11)	107.4 (3)
C (13) -C (1) -C (2)	107.84 (17)
C (12) -C (1) -C (2)	108.68 (17)
C (11) -C (1) -C (2)	112.62 (18)
O (3) -C (2) -N (4)	121.67 (16)
O (3) -C (2) -C (1)	123.60 (16)
N (4) -C (2) -C (1)	114.70 (14)
C (5) -N (4) -C (2)	127.09 (13)
N (6) -C (5) -N (4)	117.74 (13)
N (6) -C (5) -C (51)	124.69 (13)
N (4) -C (5) -C (51)	117.47 (13)
C (56) -C (51) -C (52)	119.85 (14)
C (56) -C (51) -C (5)	119.82 (13)
C (52) -C (51) -C (5)	120.33 (13)
C (53) -C (52) -C (51)	119.95 (15)
C (54) -C (53) -C (52)	120.01 (17)
C (53) -C (54) -C (55)	120.34 (16)
C (54) -C (55) -C (56)	120.03 (17)
C (51) -C (56) -C (55)	119.82 (16)
C (5) -N (6) -C (7)	122.09 (12)
C (5) -N (6) -Pd	122.73 (10)
C (7) -N (6) -Pd	115.17 (9)
N (6) -C (7) -C (8)	111.25 (12)
C (9) -C (8) -C (7)	113.32 (14)
C (10) -C (9) -C (8)	112.34 (17)

## G.7 Komplex C2

### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE1972
Empirical formula	C <sub>30</sub> H <sub>44</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Pd
Formula weight	669.99
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2 <sub>1</sub> /n (No.14)
Unit cell dimensions	a = 10.603(1) Å b = 15.207(1) Å      * = 108.89(1)° c = 10.839(1) Å
Volume	1653.6(2) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.346 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.754 mm <sup>-1</sup>
F(000)	696
Crystal size	0.75 x 0.60 x 0.35 mm
Theta range for data collection	2.69 to 28.69°.
Limiting indices	-14<=h<=14, -18<=k<=20, -14<=l<=14
Reflections collected / unique	7334 / 4101 [R(int) = 0.0128]
Completeness to theta = 28.69	95.8 %
Max. and min. transmission	0.7783 and 0.6018
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4101 / 0 / 185
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.024
Final R indices [I>2*(I)]	R1 = 0.0298, wR2 = 0.0758
R indices (all data)	R1 = 0.0335, wR2 = 0.0781
Largest diff. peak and hole	0.896 and -0.810 eÅ <sup>-3</sup>

### Abbildung mit Atombezeichnungen



### Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad) für C2

Pd-N(4)#1	2.0411 (15)
Pd-N(4)	2.0411 (15)
Pd-Cl#1	2.3024 (6)
Pd-Cl	2.3024 (6)
C(1)-C(2)	1.514 (4)
C(2)-C(3)	1.523 (3)
C(3)-N(4)	1.478 (2)
N(4)-C(5)	1.288 (2)
C(5)-N(6)	1.388 (2)
C(5)-C(51)	1.489 (2)
C(51)-C(56)	1.386 (3)
C(51)-C(52)	1.387 (3)
C(52)-C(53)	1.390 (3)
C(53)-C(54)	1.379 (4)
C(54)-C(55)	1.377 (4)
C(55)-C(56)	1.388 (3)
N(6)-C(7)	1.386 (3)
C(7)-O(8)	1.204 (3)
C(7)-C(71)	1.530 (3)
C(71)-C(73)	1.451 (5)
C(71)-C(72)	1.497 (4)
C(71)-C(74)	1.550 (6)

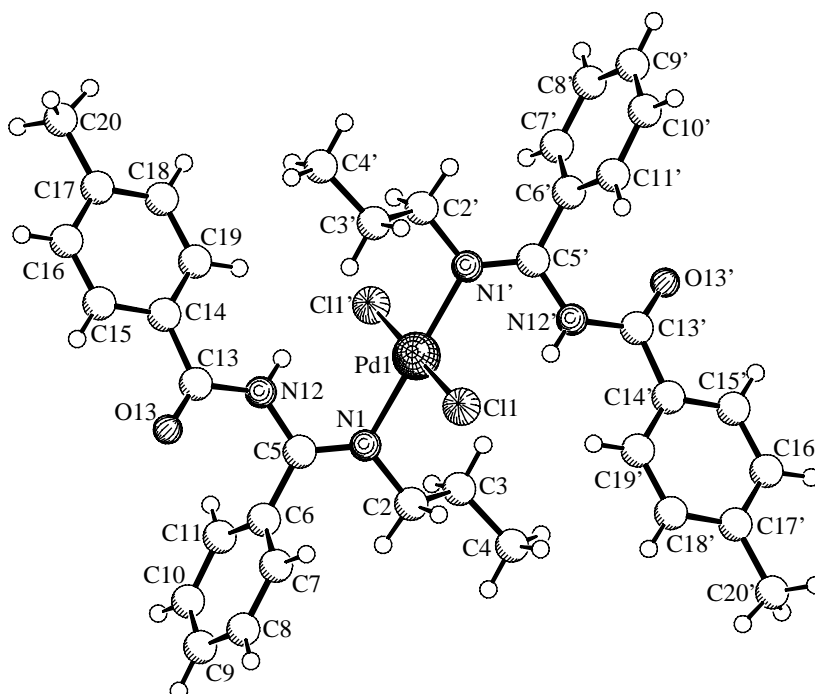
N(4)#1-Pd-N(4)	180.0
N(4)#1-Pd-Cl#1	91.46 (5)
N(4)-Pd-Cl#1	88.54 (5)
N(4)#1-Pd-Cl	88.54 (5)
N(4)-Pd-Cl	91.46 (5)
Cl#1-Pd-Cl	180.0
C(1)-C(2)-C(3)	113.0 (2)
N(4)-C(3)-C(2)	111.07 (16)
C(5)-N(4)-C(3)	122.23 (16)
C(5)-N(4)-Pd	122.21 (12)
C(3)-N(4)-Pd	115.55 (12)
N(4)-C(5)-N(6)	117.80 (16)
N(4)-C(5)-C(51)	124.86 (16)
N(6)-C(5)-C(51)	117.31 (16)
C(56)-C(51)-C(52)	119.79 (18)
C(56)-C(51)-C(5)	119.90 (17)
C(52)-C(51)-C(5)	120.25 (17)
C(51)-C(52)-C(53)	119.8 (2)
C(54)-C(53)-C(52)	120.1 (2)
C(55)-C(54)-C(53)	120.1 (2)
C(54)-C(55)-C(56)	120.2 (2)
C(51)-C(56)-C(55)	120.0 (2)
C(7)-N(6)-C(5)	127.01 (17)
O(8)-C(7)-N(6)	122.0 (2)
O(8)-C(7)-C(71)	123.3 (2)
N(6)-C(7)-C(71)	114.64 (19)
C(73)-C(71)-C(72)	114.1 (4)
C(73)-C(71)-C(7)	108.3 (3)
C(72)-C(71)-C(7)	109.6 (2)
C(73)-C(71)-C(74)	109.2 (5)
C(72)-C(71)-C(74)	103.9 (3)
C(7)-C(71)-C(74)	111.8 (3)

## G.8 Komplex C3

### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE1882
Empirical formula	C <sub>36</sub> H <sub>40</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Pd
Formula weight	738.02
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	triclinic, P1bar (No. 2)
Unit cell dimensions	a = 9.440(1) Å * = 68.30(1)°. b = 10.181(1) Å * = 89.88(1)°. c = 10.621(1) Å * = 67.89(1)°.
Volume	867.47(15) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 1.413 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.726 mm <sup>-1</sup>
F(000)	380
Crystal size	0.15 x 0.15 x 0.10 mm
Theta range for data collection	2.09 to 28.70°.
Limiting indices	-12<=h<=12, -10<=k<=13, -13<=l<=14
Reflections collected / unique	6591 / 4272 [R(int) = 0.0218]
Completeness to theta = 28.70	95.5 %
Max. and min. transmission	0.9309 and 0.8989
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4272 / 0 / 210
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.067
Final R indices [I>2*(I)]	R1 = 0.0333, wR2 = 0.0706
R indices (all data)	R1 = 0.0418, wR2 = 0.0747
Largest diff. peak and hole	0.419 and -0.923 eÅ <sup>-3</sup>

### Abbildung mit Atombezeichnungen





### Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad) für C3

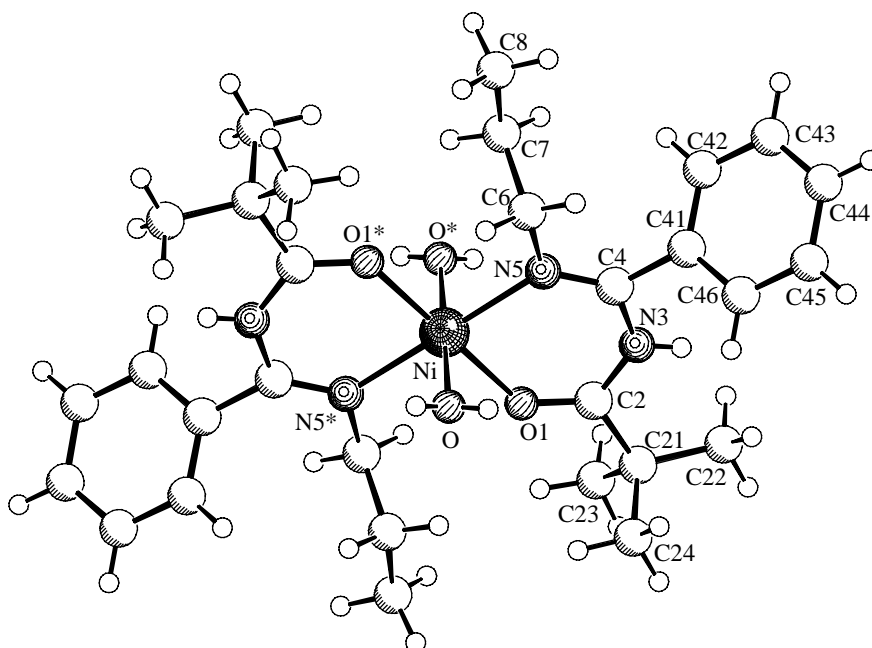
Pd(1) - N(1)	2.0368 (16)	C(16) - C(17) - C(20)	120.4 (2)
Pd(1) - N(1) #1	2.0368 (16)	C(17) - C(18) - C(19)	121.5 (2)
Pd(1) - Cl(1)	2.3045 (6)	C(18) - C(19) - C(14)	120.5 (2)
Pd(1) - Cl(1) #1	2.3045 (6)		
N(1) - C(5)	1.289 (3)		
N(1) - C(2)	1.472 (3)		
C(2) - C(3)	1.515 (3)		
C(3) - C(4)	1.519 (3)		
C(5) - N(12)	1.380 (3)		
C(5) - C(6)	1.496 (3)		
C(6) - C(11)	1.381 (3)		
C(6) - C(7)	1.386 (3)		
C(7) - C(8)	1.391 (3)		
C(8) - C(9)	1.371 (4)		
C(9) - C(10)	1.376 (4)		
C(10) - C(11)	1.395 (3)		
N(12) - C(13)	1.391 (3)		
C(13) - O(13)	1.212 (3)		
C(13) - C(14)	1.496 (3)		
C(14) - C(19)	1.388 (3)		
C(14) - C(15)	1.389 (3)		
C(15) - C(16)	1.382 (3)		
C(16) - C(17)	1.386 (3)		
C(17) - C(18)	1.380 (3)		
C(17) - C(20)	1.511 (3)		
C(18) - C(19)	1.387 (3)		
N(1) - Pd(1) - N(1) #1	180.00 (13)		
N(1) - Pd(1) - Cl(1)	88.10 (5)		
N(1) #1 - Pd(1) - Cl(1)	91.90 (5)		
N(1) - Pd(1) - Cl(1) #1	91.90 (5)		
N(1) #1 - Pd(1) - Cl(1) #1	88.10 (5)		
Cl(1) - Pd(1) - Cl(1) #1	180.00 (4)		
C(5) - N(1) - C(2)	122.84 (17)		
C(5) - N(1) - Pd(1)	123.43 (15)		
C(2) - N(1) - Pd(1)	113.61 (13)		
N(1) - C(2) - C(3)	112.01 (18)		
C(2) - C(3) - C(4)	112.0 (2)		
N(1) - C(5) - N(12)	117.85 (18)		
N(1) - C(5) - C(6)	123.07 (19)		
N(12) - C(5) - C(6)	119.01 (18)		
C(11) - C(6) - C(7)	120.2 (2)		
C(11) - C(6) - C(5)	120.3 (2)		
C(7) - C(6) - C(5)	119.5 (2)		
C(6) - C(7) - C(8)	119.2 (3)		
C(9) - C(8) - C(7)	120.7 (3)		
C(8) - C(9) - C(10)	120.2 (2)		
C(9) - C(10) - C(11)	119.8 (3)		
C(6) - C(11) - C(10)	119.9 (2)		
C(5) - N(12) - C(13)	127.39 (18)		
O(13) - C(13) - N(12)	122.0 (2)		
O(13) - C(13) - C(14)	122.9 (2)		
N(12) - C(13) - C(14)	115.10 (18)		
C(19) - C(14) - C(15)	118.0 (2)		
C(19) - C(14) - C(13)	124.4 (2)		
C(15) - C(14) - C(13)	117.6 (2)		
C(16) - C(15) - C(14)	120.9 (2)		
C(15) - C(16) - C(17)	121.1 (2)		
C(18) - C(17) - C(16)	117.8 (2)		
C(18) - C(17) - C(20)	121.7 (2)		

## G.9 Komplex C4

### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE1813
Empirical formula	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> Cl N <sub>2</sub> Ni <sub>0.5</sub> O <sub>6</sub>
Formula weight	393.17
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	triclinic, P-1 (No.2)
Unit cell dimensions	a = 8.693(1) Å * = 72.26(1)°. b = 9.535(1) Å * = 77.76(1)°. c = 13.191(1) Å * = 62.60(1)°.
Volume	921.22(16) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.417 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.735 mm <sup>-1</sup>
F(000)	414
Crystal size	0.40 x 0.20 x 0.20 mm
Theta range for data collection	1.63 to 27.91°.
Limiting indices	-11<=h<=11, -12<=k<=12, -15<=l<=17
Reflections collected / unique	8417 / 4368 [R(int) = 0.0328]
Completeness to theta = 27.91	98.7 %
Max. and min. transmission	0.8670 and 0.7576
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4368 / 0 / 237
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.011
Final R indices [I>2*(I)]	R1 = 0.0428, wR2 = 0.1125
R indices (all data)	R1 = 0.0485, wR2 = 0.1166
Extinction coefficient	0.049(4)
Largest diff. peak and hole	0.688 and -0.722 eÅ <sup>-3</sup>

### Abbildung mit Atombezeichnungen



### Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad) für C4

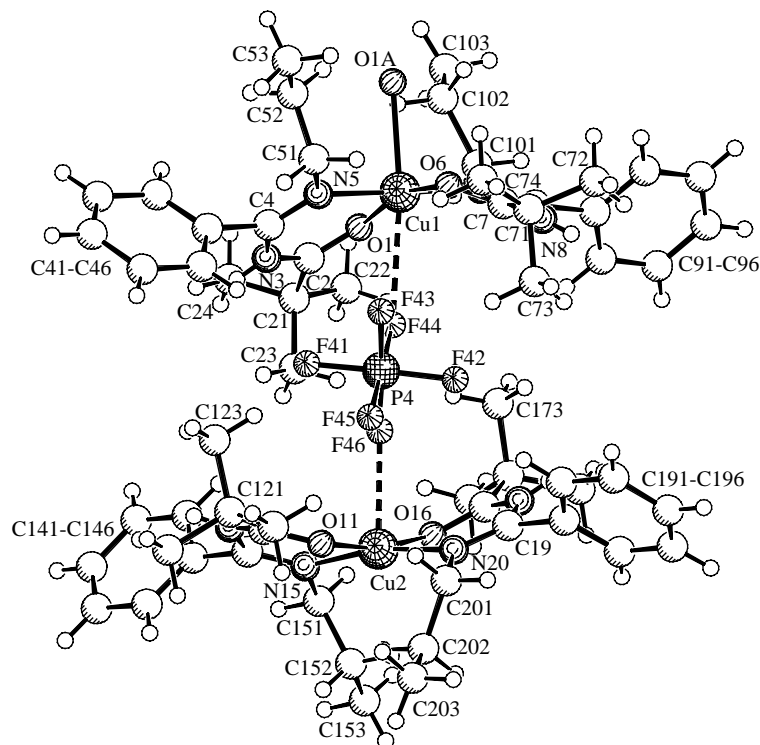
Ni-O(1)	2.0278(14)	C(46)-C(41)-C(4)	119.01(18)
Ni-O(1)#1	2.0278(14)	C(43)-C(42)-C(41)	119.9(2)
Ni-O	2.0639(16)	C(44)-C(43)-C(42)	120.5(2)
Ni-O#1	2.0639(16)	C(43)-C(44)-C(45)	119.9(2)
Ni-N(5)#1	2.1163(16)	C(44)-C(45)-C(46)	120.2(2)
Ni-N(5)	2.1163(16)	C(45)-C(46)-C(41)	119.9(2)
O(1)-C(2)	1.233(2)	C(4)-N(5)-C(6)	117.09(16)
C(2)-N(3)	1.351(3)	C(4)-N(5)-Ni	126.37(13)
C(2)-C(21)	1.528(3)	C(6)-N(5)-Ni	116.18(12)
C(21)-C(23)	1.527(3)	N(5)-C(6)-C(7)	112.53(16)
C(21)-C(24)	1.529(4)	C(6)-C(7)-C(8)	110.92(18)
C(21)-C(22)	1.530(3)	O(14)-Cl-O(12)	112.6(3)
N(3)-C(4)	1.404(3)	O(14)-Cl-O(11)	106.0(2)
C(4)-N(5)	1.278(2)	O(12)-Cl-O(11)	107.4(3)
C(4)-C(41)	1.502(3)	O(14)-Cl-O(13)	111.0(2)
C(41)-C(42)	1.389(3)	O(12)-Cl-O(13)	110.54(19)
C(41)-C(46)	1.397(3)	O(11)-Cl-O(13)	109.1(2)
C(42)-C(43)	1.387(3)		
C(43)-C(44)	1.379(3)		
C(44)-C(45)	1.385(3)		
C(45)-C(46)	1.388(3)		
N(5)-C(6)	1.480(2)		
C(6)-C(7)	1.525(3)		
C(7)-C(8)	1.525(3)		
Cl-O(14)	1.390(3)		
Cl-O(12)	1.403(3)		
Cl-O(11)	1.419(4)		
Cl-O(13)	1.420(2)		
O(1)-Ni-O(1)#1	180.00(14)		
O(1)-Ni-O	89.19(7)		
O(1)#1-Ni-O	90.81(7)		
O(1)-Ni-O#1	90.81(7)		
O(1)#1-Ni-O#1	89.19(7)		
O-Ni-O#1	180.00(13)		
O(1)-Ni-N(5)#1	93.25(6)		
O(1)#1-Ni-N(5)#1	86.75(6)		
O-Ni-N(5)#1	90.20(7)		
O#1-Ni-N(5)#1	89.80(7)		
O(1)-Ni-N(5)	86.75(6)		
O(1)#1-Ni-N(5)	93.25(6)		
O-Ni-N(5)	89.80(7)		
O#1-Ni-N(5)	90.20(7)		
N(5)#1-Ni-N(5)	180.00(17)		
C(2)-O(1)-Ni	131.00(13)		
O(1)-C(2)-N(3)	122.86(18)		
O(1)-C(2)-C(21)	119.96(17)		
N(3)-C(2)-C(21)	117.08(17)		
C(23)-C(21)-C(2)	108.14(18)		
C(23)-C(21)-C(24)	110.1(2)		
C(2)-C(21)-C(24)	105.37(19)		
C(23)-C(21)-C(22)	108.9(2)		
C(2)-C(21)-C(22)	113.80(18)		
C(24)-C(21)-C(22)	110.5(2)		
C(2)-N(3)-C(4)	130.43(17)		
N(5)-C(4)-N(3)	122.10(17)		
N(5)-C(4)-C(41)	128.18(17)		
N(3)-C(4)-C(41)	109.70(16)		
C(42)-C(41)-C(46)	119.51(19)		
C(42)-C(41)-C(4)	121.38(18)		

## G.10 Komplex C5

### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE1942
Empirical formula	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> Cu F <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub> P <sub>2</sub>
Formula weight	864.19
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	triclinic, P-1 (No.2)
Unit cell dimensions	a = 14.034(1) Å    α = 98.28(1)°. b = 15.005(1) Å    β = 93.34(1)°. c = 19.878(1) Å    γ = 108.51(1)°.
Volume	3903.8(4) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.470 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.734 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1780
Crystal size	0.60 x 0.30 x 0.10 mm
Theta range for data collection	1.45 to 26.30°.
Limiting indices	0<=h<=17, -18<=k<=17, -24<=l<=24
Reflections collected / unique	15738 / 15738 [R(int) = 0.0000]
Completeness to theta = 26.30	99.3 %
Max. and min. transmission	0.9302 and 0.6670
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	15738 / 441 / 1177
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.027
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0538, wR <sup>2</sup> = 0.1242
R indices (all data)	R1 = 0.0831, wR <sup>2</sup> = 0.1403
Largest diff. peak and hole	0.361 and -0.490 eÅ <sup>-3</sup>

### Abbildung mit Atombezeichnungen



### Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad) für C5

Cu(1)-O(1)	1.938(4)	C(151)-C(152)	1.514(12)
Cu(1)-O(6)	1.944(4)	C(152)-C(153)	1.524(12)
Cu(1)-N(5)	1.975(5)	O(16)-C(17)	1.243(7)
Cu(1)-N(10)	1.977(5)	C(17)-N(18)	1.345(8)
Cu(1)-OW1	2.326(9)	C(17)-C(171)	1.521(9)
O(1)-C(2)	1.242(7)	C(171)-C(172)	1.531(10)
C(2)-N(3)	1.348(8)	C(171)-C(174)	1.534(10)
C(2)-C(21)	1.515(9)	C(171)-C(173)	1.538(10)
C(21)-C(22)	1.531(10)	N(18)-C(19)	1.392(8)
C(21)-C(24)	1.535(11)	C(19)-N(20)	1.286(8)
C(21)-C(23)	1.538(11)	C(19)-C(191)	1.492(8)
N(3)-C(4)	1.389(8)	C(191)-C(196)	1.380(10)
C(4)-N(5)	1.286(8)	C(191)-C(192)	1.384(10)
C(4)-C(41)	1.486(9)	C(192)-C(193)	1.375(10)
C(41)-C(42)	1.382(12)	C(193)-C(194)	1.373(13)
C(41)-C(46)	1.385(12)	C(194)-C(195)	1.373(13)
C(42)-C(43)	1.392(13)	C(195)-C(196)	1.393(11)
C(43)-C(44)	1.38(2)	N(20)-C(201)	1.484(8)
C(44)-C(45)	1.38(2)	C(201)-C(202)	1.513(9)
C(45)-C(46)	1.399(14)	C(202)-C(203)	1.527(11)
N(5)-C(51)	1.489(8)	P(4)-F(42)	1.575(5)
C(51)-C(52)	1.462(11)	P(4)-F(43)	1.578(5)
C(52)-C(53)	1.535(12)	P(4)-F(41)	1.584(5)
O(6)-C(7)	1.232(8)	P(4)-F(46)	1.584(5)
C(7)-N(8)	1.355(9)	P(4)-F(44)	1.593(4)
C(7)-C(71)	1.518(10)	P(4)-F(45)	1.609(4)
C(71)-C(74)	1.491(14)	O(1)-Cu(1)-O(6)	161.83(19)
C(71)-C(72)	1.512(11)	O(1)-Cu(1)-N(5)	90.60(19)
C(71)-C(73)	1.550(15)	O(6)-Cu(1)-N(5)	92.3(2)
N(8)-C(9)	1.397(8)	O(1)-Cu(1)-N(10)	88.61(19)
C(9)-N(10)	1.285(8)	O(6)-Cu(1)-N(10)	88.8(2)
C(9)-C(91)	1.490(9)	N(5)-Cu(1)-N(10)	178.5(2)
C(91)-C(92)	1.378(10)	O(1)-Cu(1)-OW1	106.6(3)
C(91)-C(96)	1.379(10)	O(6)-Cu(1)-OW1	91.3(3)
C(92)-C(93)	1.393(11)	N(5)-Cu(1)-OW1	90.2(3)
C(93)-C(94)	1.375(13)	N(10)-Cu(1)-OW1	88.9(3)
C(94)-C(95)	1.362(12)	C(2)-O(1)-Cu(1)	127.6(4)
C(95)-C(96)	1.385(11)	O(1)-C(2)-N(3)	122.0(6)
N(10)-C(101)	1.489(8)	O(1)-C(2)-C(21)	120.1(6)
C(101)-C(102)	1.58(2)	N(3)-C(2)-C(21)	117.9(6)
C(102)-C(103)	1.52(3)	C(2)-C(21)-C(22)	109.1(5)
C(105)-C(106)	1.52(2)	C(2)-C(21)-C(24)	109.6(6)
Cu(2)-O(11)	1.937(4)	C(22)-C(21)-C(24)	110.0(7)
Cu(2)-O(16)	1.942(4)	C(2)-C(21)-C(23)	107.7(6)
Cu(2)-N(15)	1.959(5)	C(22)-C(21)-C(23)	109.2(7)
Cu(2)-N(20)	1.968(5)	C(24)-C(21)-C(23)	111.2(7)
O(11)-C(12)	1.243(7)	C(2)-N(3)-C(4)	128.9(6)
C(12)-N(13)	1.352(8)	N(5)-C(4)-N(3)	122.9(6)
C(12)-C(121)	1.523(9)	N(5)-C(4)-C(41)	125.1(6)
C(121)-C(124)	1.520(10)	N(3)-C(4)-C(41)	112.0(6)
C(121)-C(122)	1.538(9)	C(42)-C(41)-C(46)	121.0(8)
C(121)-C(123)	1.542(10)	C(42)-C(41)-C(4)	118.1(7)
N(13)-C(14)	1.396(8)	C(46)-C(41)-C(4)	120.8(7)
C(14)-N(15)	1.282(8)	C(41)-C(42)-C(43)	120.3(11)
C(14)-C(141)	1.491(9)	C(44)-C(43)-C(42)	118.7(13)
C(141)-C(146)	1.383(10)	C(43)-C(44)-C(45)	121.4(11)
C(141)-C(142)	1.383(10)	C(44)-C(45)-C(46)	119.9(13)
C(142)-C(143)	1.389(11)	C(41)-C(46)-C(45)	118.7(11)
C(143)-C(144)	1.369(13)	C(4)-N(5)-C(51)	117.7(5)
C(144)-C(145)	1.357(13)	C(4)-N(5)-Cu(1)	124.3(4)
C(145)-C(146)	1.391(11)	C(51)-N(5)-Cu(1)	118.0(4)
N(15)-C(151)	1.487(8)	C(52)-C(51)-N(5)	114.0(6)

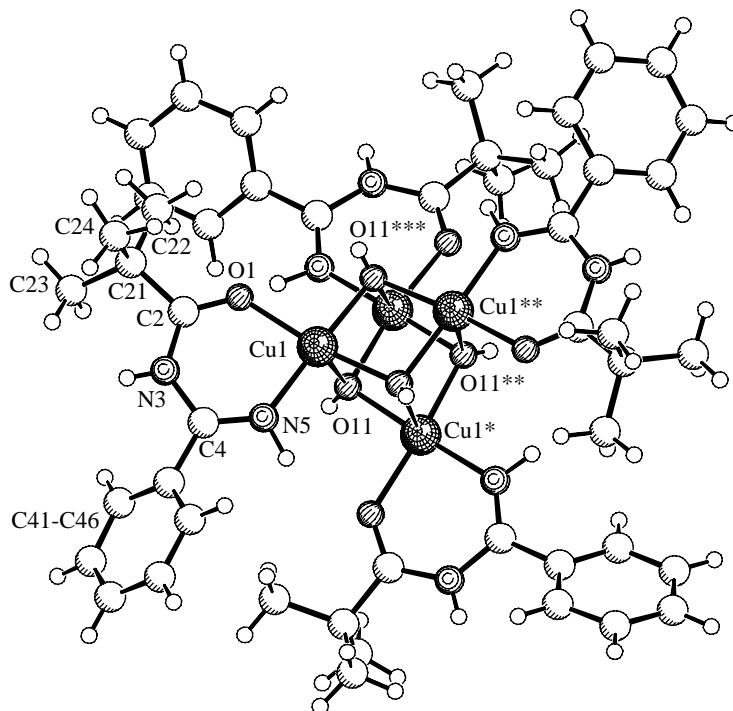
C(51) -C(52) -C(53)	111.2(8)	C(17) -C(171) -C(174)	111.3(6)
C(7) -O(6) -Cu(1)	127.4(4)	C(172) -C(171) -C(174)	110.4(6)
O(6) -C(7) -N(8)	121.3(6)	C(17) -C(171) -C(173)	106.5(6)
O(6) -C(7) -C(71)	120.6(6)	C(172) -C(171) -C(173)	109.5(6)
N(8) -C(7) -C(71)	118.0(6)	C(174) -C(171) -C(173)	109.7(7)
C(74) -C(71) -C(72)	113.2(9)	C(17) -N(18) -C(19)	129.0(5)
C(74) -C(71) -C(7)	108.6(7)	N(20) -C(19) -N(18)	121.6(6)
C(72) -C(71) -C(7)	111.1(6)	N(20) -C(19) -C(191)	126.1(6)
C(74) -C(71) -C(73)	109.0(11)	N(18) -C(19) -C(191)	112.4(5)
C(72) -C(71) -C(73)	107.2(8)	C(196) -C(191) -C(192)	120.5(6)
C(7) -C(71) -C(73)	107.6(7)	C(196) -C(191) -C(19)	119.3(6)
C(7) -N(8) -C(9)	128.1(6)	C(192) -C(191) -C(19)	120.2(6)
N(10) -C(9) -N(8)	121.2(6)	C(193) -C(192) -C(191)	120.1(8)
N(10) -C(9) -C(91)	125.7(6)	C(194) -C(193) -C(192)	119.4(9)
N(8) -C(9) -C(91)	113.1(6)	C(195) -C(194) -C(193)	121.4(8)
C(92) -C(91) -C(96)	119.8(7)	C(194) -C(195) -C(196)	119.5(8)
C(92) -C(91) -C(9)	120.1(6)	C(191) -C(196) -C(195)	119.2(8)
C(96) -C(91) -C(9)	120.1(6)	C(19) -N(20) -C(201)	119.1(5)
C(91) -C(92) -C(93)	119.3(8)	C(19) -N(20) -Cu(2)	124.6(4)
C(94) -C(93) -C(92)	120.2(8)	C(201) -N(20) -Cu(2)	116.3(4)
C(95) -C(94) -C(93)	120.5(8)	N(20) -C(201) -C(202)	111.7(6)
C(94) -C(95) -C(96)	119.7(8)	C(201) -C(202) -C(203)	110.6(7)
C(91) -C(96) -C(95)	120.5(7)	F(42) -P(4) -F(43)	92.0(3)
C(9) -N(10) -C(101)	118.7(5)	F(42) -P(4) -F(41)	177.8(3)
C(9) -N(10) -Cu(1)	124.3(4)	F(43) -P(4) -F(41)	90.1(3)
C(101) -N(10) -Cu(1)	117.0(4)	F(42) -P(4) -F(46)	89.9(3)
N(10) -C(101) -C(102)	107.8(9)	F(43) -P(4) -F(46)	90.2(3)
C(103) -C(102) -C(101)	109.5(19)	F(41) -P(4) -F(46)	90.6(3)
O(11) -Cu(2) -O(16)	168.08(18)	F(42) -P(4) -F(44)	90.0(3)
O(11) -Cu(2) -N(15)	89.17(19)	F(43) -P(4) -F(44)	90.4(3)
O(16) -Cu(2) -N(15)	91.1(2)	F(41) -P(4) -F(44)	89.5(3)
O(11) -Cu(2) -N(20)	92.4(2)	F(46) -P(4) -F(44)	179.4(3)
O(16) -Cu(2) -N(20)	89.7(2)	F(42) -P(4) -F(45)	89.2(3)
N(15) -Cu(2) -N(20)	168.6(2)	F(43) -P(4) -F(45)	178.8(3)
C(12) -O(11) -Cu(2)	127.4(4)	F(41) -P(4) -F(45)	88.7(3)
O(11) -C(12) -N(13)	121.9(6)	F(46) -P(4) -F(45)	89.9(2)
O(11) -C(12) -C(121)	120.1(6)	F(44) -P(4) -F(45)	89.6(2)
N(13) -C(12) -C(121)	118.0(6)		
C(124) -C(121) -C(12)	109.5(6)		
C(124) -C(121) -C(122)	109.5(6)		
C(12) -C(121) -C(122)	110.4(5)		
C(124) -C(121) -C(123)	110.2(7)		
C(12) -C(121) -C(123)	108.0(5)		
C(122) -C(121) -C(123)	109.3(6)		
C(12) -N(13) -C(14)	127.6(5)		
N(15) -C(14) -N(13)	121.5(6)		
N(15) -C(14) -C(141)	125.5(6)		
N(13) -C(14) -C(141)	113.1(5)		
C(146) -C(141) -C(142)	119.8(7)		
C(146) -C(141) -C(14)	120.9(6)		
C(142) -C(141) -C(14)	119.3(6)		
C(141) -C(142) -C(143)	120.0(8)		
C(144) -C(143) -C(142)	119.8(8)		
C(145) -C(144) -C(143)	120.5(8)		
C(144) -C(145) -C(146)	120.9(8)		
C(141) -C(146) -C(145)	119.0(8)		
C(14) -N(15) -C(151)	118.4(5)		
C(14) -N(15) -Cu(2)	125.3(4)		
C(151) -N(15) -Cu(2)	116.2(4)		
N(15) -C(151) -C(152)	109.6(6)		
C(151) -C(152) -C(153)	110.4(9)		
C(17) -O(16) -Cu(2)	125.9(4)		
O(16) -C(17) -N(18)	121.7(6)		
O(16) -C(17) -C(171)	119.8(6)		
N(18) -C(17) -C(171)	118.4(5)		
C(17) -C(171) -C(172)	109.3(5)		

## G.11 Komplex C6

### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE1951
Empirical formula	C <sub>52</sub> H <sub>76</sub> Cl <sub>8</sub> Cu <sub>4</sub> F <sub>24</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub> P <sub>4</sub>
Formula weight	2058.84
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	tetragonal, I4bar (No.82)
Unit cell dimensions	a = 17.585(1) Å c = 13.726(1) Å
Volume	4244.5(5) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.611 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.417 mm <sup>-1</sup>
F(000)	2072
Crystal size	0.40 x 0.30 x 0.30 mm
Theta range for data collection	2.32 to 27.50°.
Limiting indices	-22<=h<=17, -11<=k<=22, -17<=l<=17
Reflections collected / unique	7923 / 4633 [R(int) = 0.0321]
Completeness to theta = 27.50	99.8 %
Max. and min. transmission	0.6758 and 0.6010
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4633 / 0 / 256
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.035
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0476, wR <sup>2</sup> = 0.1243
R indices (all data)	R1 = 0.0516, wR <sup>2</sup> = 0.1280
Absolute structure parameter	-0.013(16)
Largest diff. peak and hole	0.689 and -0.664 eÅ <sup>-3</sup>

### Abbildung mit Atombezeichnungen



### Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad) für C6

Cu(1)-O(11)#1	1.930(3)	C(2)-N(3)-C(4)	128.4(3)
Cu(1)-N(5)	1.935(3)	N(5)-C(4)-N(3)	121.1(3)
Cu(1)-O(11)	1.957(3)	N(5)-C(4)-C(41)	123.1(3)
Cu(1)-O(1)	1.978(3)	N(3)-C(4)-C(41)	115.8(3)
Cu(1)-O(11)#2	2.359(3)	C(42)-C(41)-C(46)	120.6(4)
Cu(1)-Cu(1)#1	2.9526(8)	C(42)-C(41)-C(4)	121.1(4)
O(11)-Cu(1)#1	1.930(3)	C(46)-C(41)-C(4)	118.3(4)
O(11)-Cu(1)#3	2.359(3)	C(41)-C(42)-C(43)	118.9(5)
O(1)-C(2)	1.224(5)	C(44)-C(43)-C(42)	120.6(5)
C(2)-N(3)	1.362(5)	C(45)-C(44)-C(43)	120.4(4)
C(2)-C(21)	1.528(5)	C(44)-C(45)-C(46)	120.0(5)
C(21)-C(24)	1.525(8)	C(45)-C(46)-C(41)	119.5(5)
C(21)-C(23)	1.525(7)	C(4)-N(5)-Cu(1)	129.2(3)
C(21)-C(22)	1.533(6)	F(4)-P(1)-F(2)	92.0(4)
N(3)-C(4)	1.393(5)	F(4)-P(1)-F(1)	177.6(4)
C(4)-N(5)	1.269(5)	F(2)-P(1)-F(1)	89.7(4)
C(4)-C(41)	1.484(5)	F(4)-P(1)-F(3)	88.8(3)
C(41)-C(42)	1.382(6)	F(2)-P(1)-F(3)	176.7(3)
C(41)-C(46)	1.393(6)	F(1)-P(1)-F(3)	89.4(4)
C(42)-C(43)	1.396(6)	F(4)-P(1)-F(6)	90.1(3)
C(43)-C(44)	1.376(9)	F(2)-P(1)-F(6)	90.7(3)
C(44)-C(45)	1.374(8)	F(1)-P(1)-F(6)	91.5(2)
C(45)-C(46)	1.392(6)	F(3)-P(1)-F(6)	92.5(3)
P(1)-F(4)	1.558(4)	F(4)-P(1)-F(5)	88.6(2)
P(1)-F(2)	1.559(5)	F(2)-P(1)-F(5)	86.0(2)
P(1)-F(1)	1.565(4)	F(1)-P(1)-F(5)	89.9(2)
P(1)-F(3)	1.570(5)	F(3)-P(1)-F(5)	90.9(3)
P(1)-F(6)	1.609(4)	F(6)-P(1)-F(5)	176.4(3)
P(1)-F(5)	1.612(4)	Cl(1)-C(11)-Cl(2)	101.6(7)
C(11)-Cl(1)	1.882(13)		
C(11)-Cl(2)	2.001(13)		
O(11)#1-Cu(1)-N(5)	177.96(13)		
O(11)#1-Cu(1)-O(11)	80.79(11)		
N(5)-Cu(1)-O(11)	97.32(12)		
O(11)#1-Cu(1)-O(1)	92.85(11)		
N(5)-Cu(1)-O(1)	89.11(13)		
O(11)-Cu(1)-O(1)	170.98(11)		
O(11)#1-Cu(1)-O(11)#2	83.03(11)		
N(5)-Cu(1)-O(11)#2	96.01(15)		
O(11)-Cu(1)-O(11)#2	82.47(11)		
O(1)-Cu(1)-O(11)#2	103.22(11)		
O(11)#1-Cu(1)-Cu(1)#1	40.92(8)		
N(5)-Cu(1)-Cu(1)#1	137.28(10)		
O(11)-Cu(1)-Cu(1)#1	40.24(7)		
O(1)-Cu(1)-Cu(1)#1	132.47(8)		
O(11)#2-Cu(1)-Cu(1)#1	84.73(6)		
Cu(1)#1-O(11)-Cu(1)	98.84(11)		
Cu(1)#1-O(11)-Cu(1)#3	97.04(11)		
Cu(1)-O(11)-Cu(1)#3	96.29(10)		
C(2)-O(1)-Cu(1)	129.3(3)		
O(1)-C(2)-N(3)	122.4(3)		
O(1)-C(2)-C(21)	120.4(3)		
N(3)-C(2)-C(21)	117.2(3)		
C(24)-C(21)-C(23)	110.2(5)		
C(24)-C(21)-C(2)	107.2(4)		
C(23)-C(21)-C(2)	112.3(4)		
C(24)-C(21)-C(22)	109.0(5)		
C(23)-C(21)-C(22)	109.9(5)		
C(2)-C(21)-C(22)	108.3(3)		

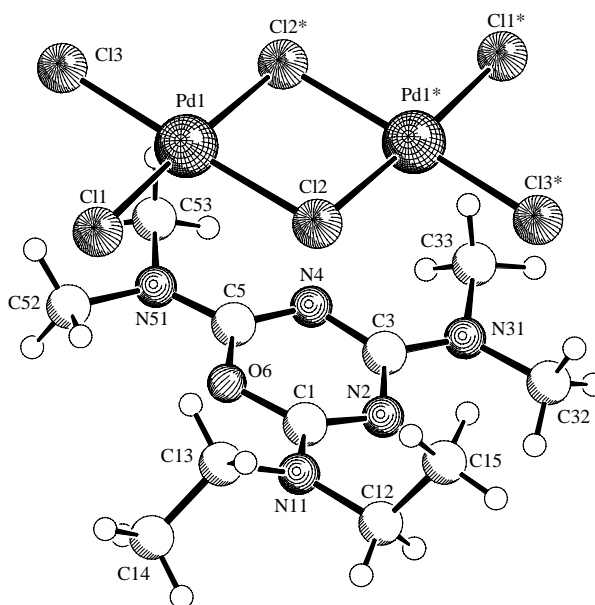


## G.12 Komplex C7

### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE1820
Empirical formula	2*C11 H22 N5 O1 + Pd2Cl6
Formula weight	906.17
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	triclinic, P-1 No.2
Unit cell dimensions	a = 9.724(1) Å * = 108.63(1)°. b = 10.030(1) Å * = 101.45(1)°. c = 11.131(1) Å * = 113.08(1)°.
Volume	878.71(15) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 1.712 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.517 mm <sup>-1</sup>
F(000)	456
Crystal size	0.25 x 0.25 x 0.06 mm
Theta range for data collection	2.08 to 27.90°.
Limiting indices	-12<=h<=12, -12<=k<=13, -14<=l<=14
Reflections collected / unique	6353 / 4161 [R(int) = 0.0153]
Completeness to theta = 27.90	98.9 %
Max. and min. transmission	0.9145 and 0.7029
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4161 / 0 / 196
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.049
Final R indices [I>2*(I)]	R1 = 0.0240, wR2 = 0.0582
R indices (all data)	R1 = 0.0286, wR2 = 0.0602
Largest diff. peak and hole	0.423 and -0.476 eÅ <sup>-3</sup>

### Abbildung mit Atombezeichnungen



**Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad) für C7**

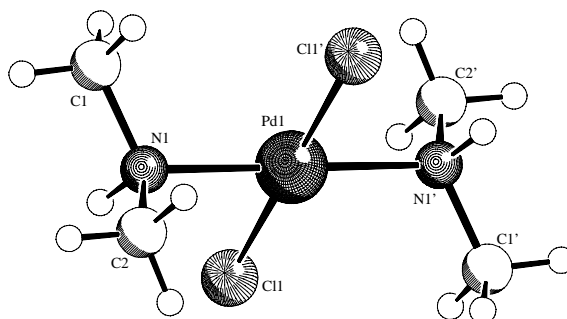
Pd(1) -Cl(1)	2.2762(6)
Pd(1) -Cl(3)	2.2790(6)
Pd(1) -Cl(2)#1	2.3276(6)
Pd(1) -Cl(2)	2.3351(6)
Cl(2) -Pd(1)#1	2.3276(6)
N(2) -C(1)	1.312(3)
N(2) -C(3)	1.368(2)
N(4) -C(5)	1.316(3)
N(4) -C(3)	1.339(3)
O(6) -C(1)	1.349(3)
O(6) -C(5)	1.371(2)
N(11) -C(1)	1.320(3)
N(11) -C(12)	1.475(3)
N(11) -C(13)	1.484(3)
N(31) -C(3)	1.323(3)
N(31) -C(32)	1.460(3)
N(31) -C(33)	1.468(3)
N(51) -C(5)	1.312(3)
N(51) -C(52)	1.463(3)
N(51) -C(53)	1.468(3)
C(12) -C(15)	1.515(4)
C(13) -C(14)	1.481(4)
Cl(1) -Pd(1) -Cl(3)	92.06(3)
Cl(1) -Pd(1) -Cl(2)#1	176.923(19)
Cl(3) -Pd(1) -Cl(2)#1	90.82(2)
Cl(1) -Pd(1) -Cl(2)	90.67(2)
Cl(3) -Pd(1) -Cl(2)	177.070(19)
Cl(2)#1 -Pd(1) -Cl(2)	86.44(2)
Pd(1)#1 -Cl(2) -Pd(1)	93.56(2)
C(1) -N(2) -C(3)	115.67(17)
C(5) -N(4) -C(3)	116.08(17)
C(1) -O(6) -C(5)	116.31(17)
C(1) -N(11) -C(12)	118.86(19)
C(1) -N(11) -C(13)	121.86(18)
C(12) -N(11) -C(13)	117.65(17)
C(3) -N(31) -C(32)	122.13(18)
C(3) -N(31) -C(33)	119.51(19)
C(32) -N(31) -C(33)	117.61(19)
C(5) -N(51) -C(52)	123.20(18)
C(5) -N(51) -C(53)	119.73(19)
C(52) -N(51) -C(53)	117.04(19)
N(2) -C(1) -N(11)	121.02(19)
N(2) -C(1) -O(6)	123.63(17)
N(11) -C(1) -O(6)	115.35(19)
N(31) -C(3) -N(4)	119.25(18)
N(31) -C(3) -N(2)	116.42(19)
N(4) -C(3) -N(2)	124.33(19)
N(51) -C(5) -N(4)	122.33(18)
N(51) -C(5) -O(6)	114.28(18)
N(4) -C(5) -O(6)	123.39(18)
N(11) -C(12) -C(15)	112.05(19)
C(14) -C(13) -N(11)	114.3(2)

## G.13 Palladiumsalz C8

### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE1899
Empirical formula	C <sub>4</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> Pd
Formula weight	267.47
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2 <sub>1</sub> /c (No. 14)
Unit cell dimensions	a = 7.682(1) Å * = 90°. b = 5.989(1) Å * = 98.53(1)°. c = 10.354(1) Å * = 90°.
Volume	471.09(11) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.886 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	2.467 mm <sup>-1</sup>
F(000)	264
Crystal size	0.40 x 0.20 x 0.05 mm
Theta range for data collection	2.68 to 27.87°.
Limiting indices	-6<=h<=10, -7<=k<=7, -12<=l<=13
Reflections collected / unique	2715 / 1111 [R(int) = 0.0396]
Completeness to theta = 27.87	99.0 %
Max. and min. transmission	0.8866 and 0.4387
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1111 / 0 / 45
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.096
Final R indices [I>2*(I)]	R1 = 0.0221, wR2 = 0.0535
R indices (all data)	R1 = 0.0263, wR2 = 0.0558
Largest diff. peak and hole	0.380 and -0.746 eÅ <sup>-3</sup>

### Abbildung mit Atombezeichnungen



### Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad) für C8

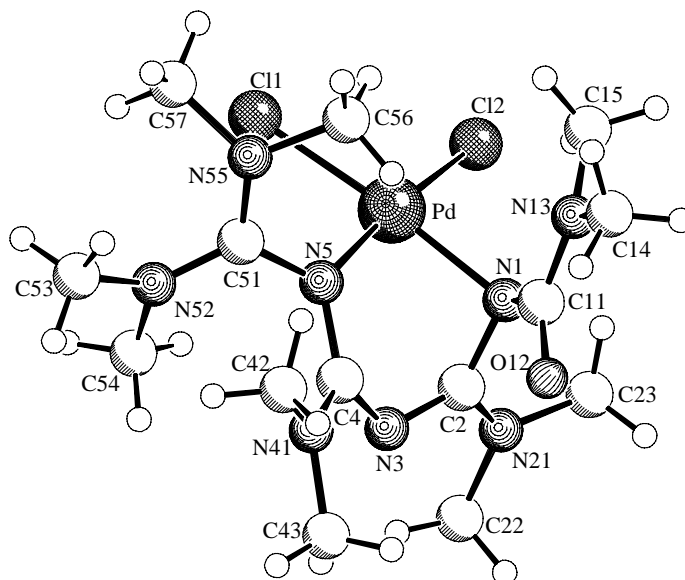
Pd(1)-N(1)	2.0495(18)	C(2)-N(1)-C(1)	110.79(19)
Pd(1)-N(1)#1	2.0495(18)	C(2)-N(1)-Pd(1)	111.34(15)
Pd(1)-Cl(1)	2.3074(6)	C(1)-N(1)-Pd(1)	115.24(15)
Pd(1)-Cl(1)#1	2.3074(6)		
N(1)-C(2)	1.477(3)		
N(1)-C(1)	1.482(3)		
N(1)-Pd(1)-N(1)#1	180.00(8)		
N(1)-Pd(1)-Cl(1)	87.67(5)		
N(1)#1-Pd(1)-Cl(1)	92.33(5)		
N(1)-Pd(1)-Cl(1)#1	92.33(5)		
N(1)#1-Pd(1)-Cl(1)#1	87.67(5)		
Cl(1)-Pd(1)-Cl(1)#1	180.00(4)		

## G.14 Komplex C9

### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE2040
Empirical formula	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>8</sub> O Pd
Formula weight	588.69
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2 <sub>1</sub> /c (No.14)
Unit cell dimensions	a = 13.983(1) Å b = 11.074(1) Å * = 94.17(1)° c = 15.745(1) Å
Volume	2431.6(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.608 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.226 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1200
Crystal size	0.50 x 0.20 x 0.06 mm
Theta range for data collection	1.46 to 28.69°.
Limiting indices	-18<=h<=18, -14<=k<=13, -20<=l<=20
Reflections collected / unique	10766 / 6002 [R(int) = 0.0199]
Completeness to theta = 28.69	95.7 %
Max. and min. transmission	0.9301 and 0.5792
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6002 / 0 / 272
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.018
Final R indices [I>2*(I)]	R1 = 0.0271, wR2 = 0.0646
R indices (all data)	R1 = 0.0377, wR2 = 0.0690
Largest diff. peak and hole	0.453 and -0.872 eÅ <sup>-3</sup>

### Abbildung mit Atombezeichnungen



### Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad) für C9

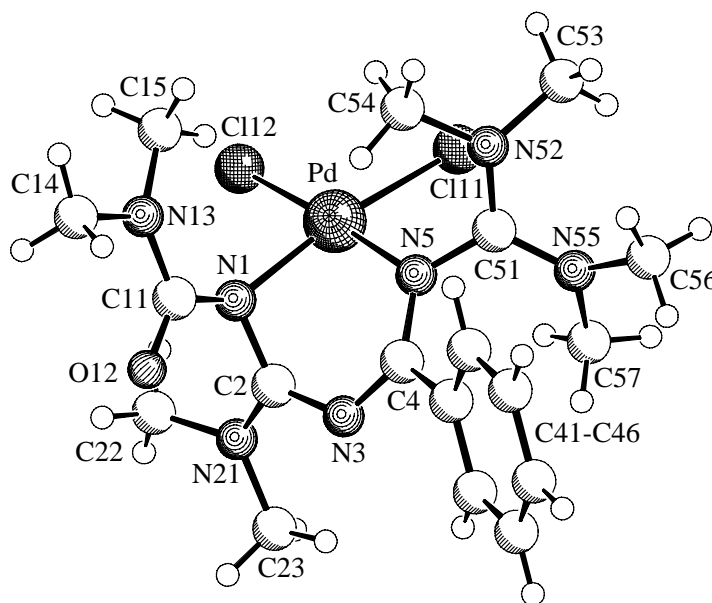
Pd-N (1)	2.0488 (16)	N (41) -C (4) -N (5)	121.61 (18)
Pd-N (5)	2.0663 (16)	N (3) -C (4) -N (5)	121.46 (18)
Pd-Cl (2)	2.3095 (5)	C (4) -N (41) -C (42)	124.90 (18)
Pd-Cl (1)	2.3234 (6)	C (4) -N (41) -C (43)	120.10 (18)
Pd-C (2)	2.6369 (19)	C (42) -N (41) -C (43)	113.65 (17)
N (1) -C (11)	1.384 (3)	C (51) -N (5) -C (4)	121.68 (17)
N (1) -C (2)	1.409 (3)	C (51) -N (5) -Pd	118.71 (13)
C (11) -O (12)	1.240 (3)	C (4) -N (5) -Pd	116.68 (13)
C (11) -N (13)	1.365 (3)	N (52) -C (51) -N (55)	120.82 (19)
N (13) -C (15)	1.448 (3)	N (52) -C (51) -N (5)	120.3 (2)
N (13) -C (14)	1.454 (3)	N (55) -C (51) -N (5)	118.86 (19)
C (2) -N (3)	1.318 (3)	C (51) -N (52) -C (54)	121.5 (2)
C (2) -N (21)	1.340 (3)	C (51) -N (52) -C (53)	123.5 (2)
N (21) -C (23)	1.456 (3)	C (54) -N (52) -C (53)	114.6 (2)
N (21) -C (22)	1.457 (3)	C (51) -N (55) -C (56)	120.54 (18)
N (3) -C (4)	1.347 (3)	C (51) -N (55) -C (57)	122.7 (2)
C (4) -N (41)	1.338 (3)	C (56) -N (55) -C (57)	113.8 (2)
C (4) -N (5)	1.373 (3)	Cl (3) -C (1) -Cl (4)	110.56 (15)
N (41) -C (42)	1.461 (3)		
N (41) -C (43)	1.463 (3)		
N (5) -C (51)	1.367 (3)		
C (51) -N (52)	1.336 (3)		
C (51) -N (55)	1.337 (3)		
N (52) -C (54)	1.461 (3)		
N (52) -C (53)	1.468 (3)		
N (55) -C (56)	1.457 (3)		
N (55) -C (57)	1.466 (3)		
C (1) -Cl (3)	1.762 (3)		
C (1) -Cl (4)	1.777 (3)		
N (1) -Pd-N (5)	83.37 (7)		
N (1) -Pd-Cl (2)	92.31 (5)		
N (5) -Pd-Cl (2)	173.81 (5)		
N (1) -Pd-Cl (1)	175.17 (5)		
N (5) -Pd-Cl (1)	92.23 (5)		
Cl (2) -Pd-Cl (1)	91.92 (2)		
N (1) -Pd-C (2)	31.98 (6)		
N (5) -Pd-C (2)	72.46 (6)		
Cl (2) -Pd-C (2)	101.56 (5)		
Cl (1) -Pd-C (2)	144.33 (5)		
C (11) -N (1) -C (2)	114.08 (16)		
C (11) -N (1) -Pd	120.26 (13)		
C (2) -N (1) -Pd	97.66 (12)		
O (12) -C (11) -N (13)	120.44 (19)		
O (12) -C (11) -N (1)	122.97 (19)		
N (13) -C (11) -N (1)	116.55 (17)		
C (11) -N (13) -C (15)	124.83 (18)		
C (11) -N (13) -C (14)	119.32 (18)		
C (15) -N (13) -C (14)	115.28 (19)		
N (3) -C (2) -N (21)	119.31 (19)		
N (3) -C (2) -N (1)	124.34 (18)		
N (21) -C (2) -N (1)	116.35 (18)		
N (3) -C (2) -Pd	97.57 (12)		
N (21) -C (2) -Pd	122.60 (13)		
N (1) -C (2) -Pd	50.36 (9)		
C (2) -N (21) -C (23)	122.47 (18)		
C (2) -N (21) -C (22)	121.22 (18)		
C (23) -N (21) -C (22)	116.24 (17)		
C (2) -N (3) -C (4)	118.85 (18)		
N (41) -C (4) -N (3)	116.91 (18)		

## G.15 Komplex C10

### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE2021
Empirical formula	C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>7</sub> O Pd
Formula weight	621.71
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2 <sub>1</sub> /c (No. 14)
Unit cell dimensions	a = 15.520(1) Å b = 10.341(1) Å * = 108.24(1)° c = 17.268(1) Å
Volume	2632.1(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.569 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.137 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1264
Crystal size	0.40 x 0.20 x 0.03 mm
Theta range for data collection	1.38 to 28.42°.
Limiting indices	-20 ≤ h ≤ 20, -12 ≤ k ≤ 13, -22 ≤ l ≤ 22
Reflections collected / unique	11660 / 6381 [R(int) = 0.0167]
Completeness to theta = 28.42	96.5 %
Max. and min. transmission	0.9667 and 0.6592
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6381 / 0 / 298
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.024
Final R indices [I > 2*(I)]	R1 = 0.0238, wR2 = 0.0563
R indices (all data)	R1 = 0.0293, wR2 = 0.0589
Extinction coefficient	0.00141(15)
Largest diff. peak and hole	0.357 and -0.696 eÅ <sup>-3</sup>

### Abbildung mit Atombezeichnungen



### Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad) für C10

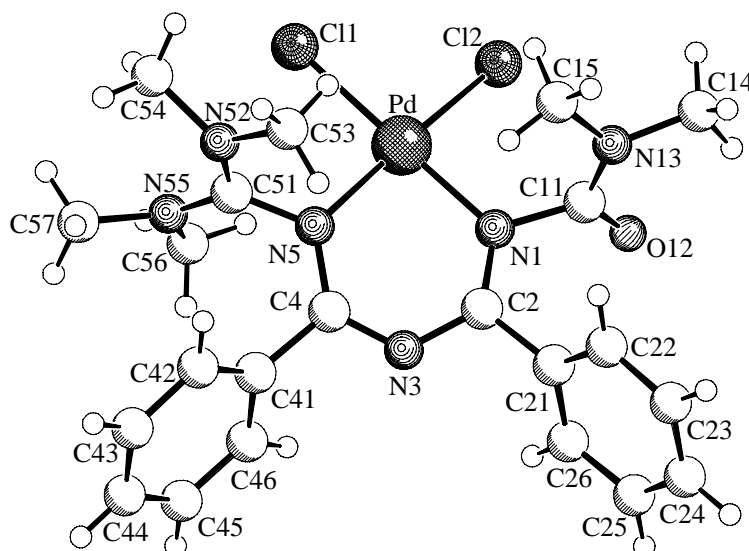
Pd-N (1)	2.0306 (14)	C (2) -N (21) -C (23)	122.26 (15)
Pd-N (5)	2.0465 (13)	C (22) -N (21) -C (23)	117.27 (15)
Pd-Cl (11)	2.3119 (5)	C (4) -N (3) -C (2)	122.17 (15)
Pd-Cl (12)	2.3141 (5)	N (3) -C (4) -N (5)	123.49 (15)
Pd-C (2)	2.6499 (16)	N (3) -C (4) -C (41)	114.81 (15)
N (1) -C (11)	1.359 (2)	N (5) -C (4) -C (41)	121.69 (14)
N (1) -C (2)	1.396 (2)	C (46) -C (41) -C (42)	119.24 (16)
C (11) -O (12)	1.230 (2)	C (46) -C (41) -C (4)	121.79 (16)
C (11) -N (13)	1.369 (3)	C (42) -C (41) -C (4)	118.87 (16)
N (13) -C (15)	1.419 (3)	C (43) -C (42) -C (41)	120.38 (19)
N (13) -C (14)	1.459 (3)	C (44) -C (43) -C (42)	120.2 (2)
C (2) -N (21)	1.318 (2)	C (45) -C (44) -C (43)	119.83 (18)
C (2) -N (3)	1.345 (2)	C (44) -C (45) -C (46)	120.4 (2)
N (21) -C (22)	1.464 (2)	C (41) -C (46) -C (45)	119.95 (19)
N (21) -C (23)	1.466 (2)	C (4) -N (5) -C (51)	119.79 (14)
N (3) -C (4)	1.313 (2)	C (4) -N (5) -Pd	119.28 (11)
C (4) -N (5)	1.353 (2)	C (51) -N (5) -Pd	119.95 (11)
C (4) -C (41)	1.496 (2)	N (52) -C (51) -N (55)	120.93 (16)
C (41) -C (46)	1.392 (3)	N (52) -C (51) -N (5)	119.25 (16)
C (41) -C (42)	1.396 (3)	N (55) -C (51) -N (5)	119.79 (15)
C (42) -C (43)	1.385 (3)	C (51) -N (52) -C (54)	121.90 (16)
C (43) -C (44)	1.384 (3)	C (51) -N (52) -C (53)	121.96 (18)
C (44) -C (45)	1.383 (3)	C (54) -N (52) -C (53)	115.08 (18)
C (45) -C (46)	1.393 (3)	C (51) -N (55) -C (56)	122.29 (16)
N (5) -C (51)	1.382 (2)	C (51) -N (55) -C (57)	121.11 (15)
C (51) -N (52)	1.323 (2)	C (56) -N (55) -C (57)	115.94 (16)
C (51) -N (55)	1.336 (2)	Cl (22) -C (6) -Cl (21)	110.41 (13)
N (52) -C (54)	1.453 (3)		
N (52) -C (53)	1.466 (3)		
N (55) -C (56)	1.463 (2)		
N (55) -C (57)	1.463 (2)		
C (6) -Cl (22)	1.764 (2)		
C (6) -Cl (21)	1.765 (3)		
N (1) -Pd-N (5)	85.81 (6)		
N (1) -Pd-Cl (11)	172.11 (4)		
N (5) -Pd-Cl (11)	90.85 (4)		
N (1) -Pd-Cl (12)	91.78 (4)		
N (5) -Pd-Cl (12)	176.59 (4)		
Cl (11) -Pd-Cl (12)	91.237 (19)		
N (1) -Pd-C (2)	31.30 (5)		
N (5) -Pd-C (2)	72.18 (5)		
Cl (11) -Pd-C (2)	140.83 (4)		
Cl (12) -Pd-C (2)	104.55 (4)		
C (11) -N (1) -C (2)	114.00 (14)		
C (11) -N (1) -Pd	138.82 (13)		
C (2) -N (1) -Pd	99.63 (10)		
O (12) -C (11) -N (1)	120.13 (18)		
O (12) -C (11) -N (13)	120.93 (18)		
N (1) -C (11) -N (13)	118.93 (18)		
C (11) -N (13) -C (15)	127.46 (18)		
C (11) -N (13) -C (14)	117.3 (2)		
C (15) -N (13) -C (14)	114.81 (19)		
N (21) -C (2) -N (3)	119.01 (15)		
N (21) -C (2) -N (1)	119.13 (15)		
N (3) -C (2) -N (1)	121.77 (15)		
N (21) -C (2) -Pd	123.16 (11)		
N (3) -C (2) -Pd	99.26 (10)		
N (1) -C (2) -Pd	49.07 (8)		
C (2) -N (21) -C (22)	120.43 (15)		

## G.16 Komplex C11

### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE2114
Empirical formula	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O Pd
Formula weight	569.80
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P21 (No.4)
Unit cell dimensions	a = 10.064(1) Å b = 7.045(1) Å * = 93.72(1)° c = 17.082(1) Å
Volume	1208.6(2) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	2, 1.566 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.016 mm <sup>-1</sup>
F(000)	580
Crystal size	0.20 x 0.10 x 0.10 mm
Theta range for data collection	2.03 to 27.55°.
Limiting indices	-10<=h<=13, -9<=k<=6, -21<=l<=22
Reflections collected / unique	8042 / 4743 [R(int) = 0.0931]
Completeness to theta = 27.55	98.0 %
Max. and min. transmission	0.9053 and 0.8227
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4743 / 1 / 295
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.000
Final R indices [I>2*(I)]	R1 = 0.0600, wR2 = 0.1000
R indices (all data)	R1 = 0.1169, wR2 = 0.1159
Absolute structure parameter	-0.05(5)
Largest diff. peak and hole	0.941 and -0.762 eÅ <sup>-3</sup>

### Abbildung mit Atombezeichnungen





**Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad) für C11**

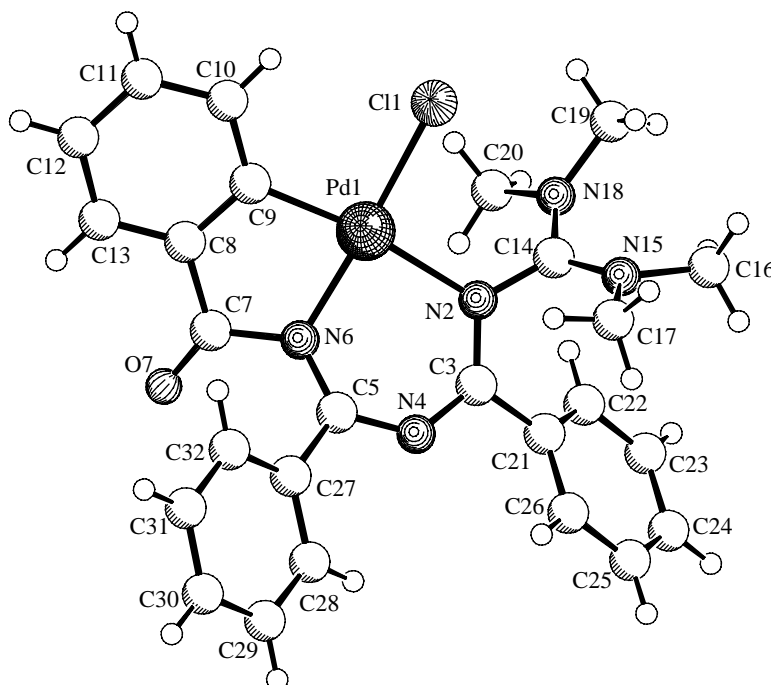
Pd-N (1)	2.009 (7)	C (25) -C (26) -C (21)	119.8 (8)
Pd-N (5)	2.048 (6)	C (4) -N (3) -C (2)	124.7 (7)
Pd-Cl (2)	2.294 (2)	N (3) -C (4) -N (5)	126.9 (8)
Pd-Cl (1)	2.308 (2)	N (3) -C (4) -C (41)	112.7 (7)
N (1) -C (2)	1.313 (9)	N (5) -C (4) -C (41)	120.2 (8)
N (1) -C (11)	1.467 (10)	C (42) -C (41) -C (46)	118.3 (8)
C (11) -O (12)	1.210 (10)	C (42) -C (41) -C (4)	124.6 (8)
C (11) -N (13)	1.351 (10)	C (46) -C (41) -C (4)	117.1 (8)
N (13) -C (14)	1.455 (9)	C (41) -C (42) -C (43)	121.2 (9)
N (13) -C (15)	1.466 (10)	C (44) -C (43) -C (42)	119.7 (9)
C (2) -N (3)	1.376 (9)	C (45) -C (44) -C (43)	119.4 (8)
C (2) -C (21)	1.487 (11)	C (44) -C (45) -C (46)	120.8 (9)
C (21) -C (22)	1.390 (10)	C (45) -C (46) -C (41)	120.5 (8)
C (21) -C (26)	1.392 (11)	C (4) -N (5) -C (51)	120.9 (7)
C (22) -C (23)	1.375 (12)	C (4) -N (5) -Pd	121.0 (6)
C (23) -C (24)	1.365 (12)	C (51) -N (5) -Pd	115.7 (5)
C (24) -C (25)	1.351 (11)	N (52) -C (51) -N (55)	123.0 (8)
C (25) -C (26)	1.379 (11)	N (52) -C (51) -N (5)	116.8 (8)
N (3) -C (4)	1.304 (10)	N (55) -C (51) -N (5)	120.1 (7)
C (4) -N (5)	1.349 (10)	C (51) -N (52) -C (53)	120.9 (8)
C (4) -C (41)	1.510 (10)	C (51) -N (52) -C (54)	123.3 (8)
C (41) -C (42)	1.371 (11)	C (53) -N (52) -C (54)	113.2 (7)
C (41) -C (46)	1.402 (11)	C (51) -N (55) -C (57)	122.7 (7)
C (42) -C (43)	1.401 (10)	C (51) -N (55) -C (56)	121.1 (7)
C (43) -C (44)	1.386 (12)	C (57) -N (55) -C (56)	115.5 (7)
C (44) -C (45)	1.371 (12)		
C (45) -C (46)	1.385 (10)		
N (5) -C (51)	1.406 (10)		
C (51) -N (52)	1.303 (10)		
C (51) -N (55)	1.348 (11)		
N (52) -C (53)	1.450 (10)		
N (52) -C (54)	1.474 (10)		
N (55) -C (57)	1.460 (9)		
N (55) -C (56)	1.461 (10)		
N (1) -Pd-N (5)	88.3 (2)		
N (1) -Pd-Cl (2)	90.67 (19)		
N (5) -Pd-Cl (2)	174.05 (19)		
N (1) -Pd-Cl (1)	177.61 (19)		
N (5) -Pd-Cl (1)	91.32 (18)		
Cl (2) -Pd-Cl (1)	89.93 (8)		
C (2) -N (1) -C (11)	116.6 (7)		
C (2) -N (1) -Pd	125.1 (6)		
C (11) -N (1) -Pd	118.2 (5)		
O (12) -C (11) -N (13)	125.7 (8)		
O (12) -C (11) -N (1)	120.1 (8)		
N (13) -C (11) -N (1)	114.2 (8)		
C (11) -N (13) -C (14)	117.6 (7)		
C (11) -N (13) -C (15)	124.9 (7)		
C (14) -N (13) -C (15)	116.5 (6)		
N (1) -C (2) -N (3)	126.0 (7)		
N (1) -C (2) -C (21)	122.0 (7)		
N (3) -C (2) -C (21)	112.0 (7)		
C (22) -C (21) -C (26)	118.4 (8)		
C (22) -C (21) -C (2)	123.1 (7)		
C (26) -C (21) -C (2)	118.5 (7)		
C (23) -C (22) -C (21)	120.0 (8)		
C (24) -C (23) -C (22)	121.0 (9)		
C (25) -C (24) -C (23)	119.5 (8)		
C (24) -C (25) -C (26)	121.2 (8)		

## G.17 Komplex C12

### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	wue1858
Empirical formula	C <sub>26</sub> H <sub>26</sub> Cl N <sub>5</sub> O Pd
Formula weight	566.37
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2 <sub>1</sub> /c (No. 14)
Unit cell dimensions	a = 9.2180(10) Å b = 12.7210(10) Å * = 98.10(1)°. c = 21.5980(10) Å
Volume	2507.4(4) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.500 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.875 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1152
Crystal size	0.20 x 0.15 x 0.10 mm
Theta range for data collection	1.86 to 27.87 deg.
Limiting indices	-11<=h<=12, -16<=k<=15, -25<=l<=28
Reflections collected / unique	22940 / 5949 [R(int) = 0.0373]
Completeness to theta = 27.87	99.5 %
Max. and min. transmission	0.9176 and 0.8445
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	5949 / 0 / 311
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.137
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0293, wR2 = 0.0794
R indices (all data)	R1 = 0.0418, wR2 = 0.0847
Largest diff. peak and hole	0.470 and -0.897 e.Å <sup>-3</sup>

### Abbildung mit Atombezeichnungen



### Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad) für C12

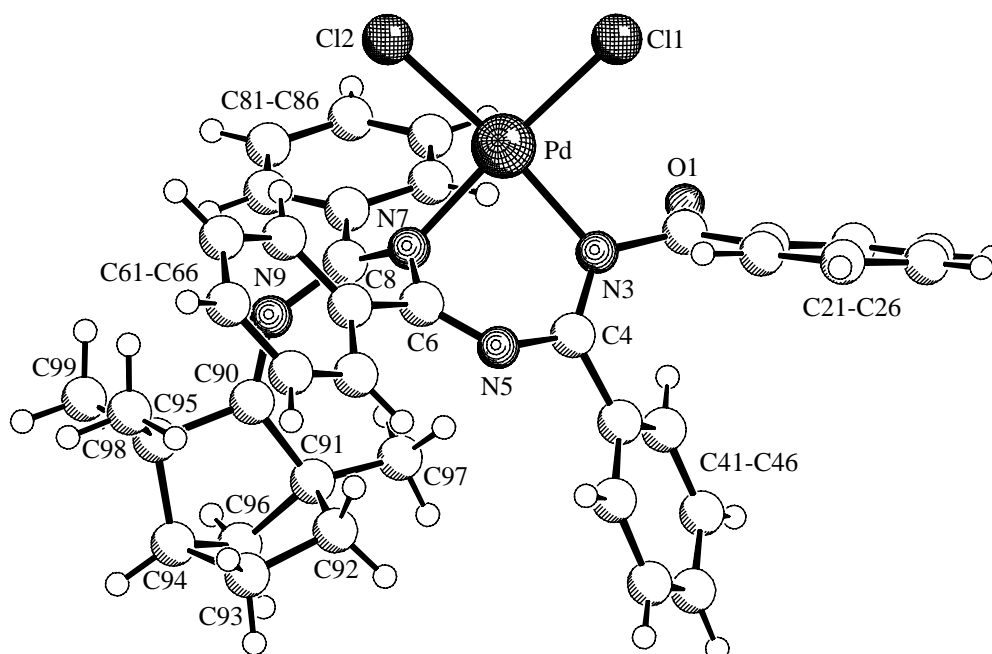
Pd(1) - C(9)	1.992 (2)	N(6) - C(7) - C(8)	110.52 (19)
Pd(1) - N(6)	2.0044 (18)	C(13) - C(8) - C(9)	122.4 (2)
Pd(1) - N(2)	2.1426 (18)	C(13) - C(8) - C(7)	120.4 (2)
Pd(1) - Cl(1)	2.3224 (6)	C(9) - C(8) - C(7)	117.2 (2)
N(2) - C(3)	1.343 (3)	C(10) - C(9) - C(8)	117.9 (2)
N(2) - C(14)	1.387 (3)	C(10) - C(9) - Pd(1)	128.87 (18)
C(3) - N(4)	1.335 (3)	C(8) - C(9) - Pd(1)	113.03 (17)
C(3) - C(21)	1.489 (3)	C(9) - C(10) - C(11)	120.0 (2)
N(4) - C(5)	1.334 (3)	C(12) - C(11) - C(10)	121.4 (2)
C(5) - N(6)	1.332 (3)	C(11) - C(12) - C(13)	119.7 (2)
C(5) - C(27)	1.497 (3)	C(12) - C(13) - C(8)	118.5 (3)
N(6) - C(7)	1.418 (3)	N(18) - C(14) - N(15)	121.97 (19)
C(7) - O(7)	1.211 (3)	N(18) - C(14) - N(2)	118.8 (2)
C(7) - C(8)	1.485 (3)	N(15) - C(14) - N(2)	119.11 (19)
C(8) - C(13)	1.395 (4)	C(14) - N(15) - C(17)	122.02 (19)
C(8) - C(9)	1.399 (3)	C(14) - N(15) - C(16)	122.7 (2)
C(9) - C(10)	1.390 (3)	C(17) - N(15) - C(16)	114.7 (2)
C(10) - C(11)	1.393 (4)	C(14) - N(18) - C(20)	121.72 (19)
C(11) - C(12)	1.385 (4)	C(14) - N(18) - C(19)	122.4 (2)
C(12) - C(13)	1.388 (4)	C(20) - N(18) - C(19)	114.8 (2)
C(14) - N(18)	1.329 (3)	C(26) - C(21) - C(22)	118.4 (2)
C(14) - N(15)	1.332 (3)	C(26) - C(21) - C(3)	118.9 (2)
N(15) - C(17)	1.458 (3)	C(22) - C(21) - C(3)	122.7 (2)
N(15) - C(16)	1.465 (3)	C(23) - C(22) - C(21)	120.7 (2)
N(18) - C(20)	1.459 (3)	C(24) - C(23) - C(22)	120.3 (3)
N(18) - C(19)	1.466 (3)	C(23) - C(24) - C(25)	119.7 (3)
C(21) - C(26)	1.396 (3)	C(26) - C(25) - C(24)	120.8 (3)
C(21) - C(22)	1.400 (3)	C(25) - C(26) - C(21)	120.1 (3)
C(22) - C(23)	1.384 (3)	C(28) - C(27) - C(32)	119.1 (2)
C(23) - C(24)	1.370 (4)	C(28) - C(27) - C(5)	120.6 (2)
C(24) - C(25)	1.382 (4)	C(32) - C(27) - C(5)	120.3 (2)
C(25) - C(26)	1.382 (4)	C(29) - C(28) - C(27)	119.9 (3)
C(27) - C(28)	1.393 (3)	C(30) - C(29) - C(28)	120.5 (3)
C(27) - C(32)	1.393 (3)	C(29) - C(30) - C(31)	120.1 (2)
C(28) - C(29)	1.390 (3)	C(30) - C(31) - C(32)	119.9 (3)
C(29) - C(30)	1.378 (4)	C(31) - C(32) - C(27)	120.5 (2)
C(30) - C(31)	1.381 (4)		
C(31) - C(32)	1.386 (4)		
C(9) - Pd(1) - N(6)	82.08 (9)		
C(9) - Pd(1) - N(2)	169.80 (8)		
N(6) - Pd(1) - N(2)	88.66 (7)		
C(9) - Pd(1) - Cl(1)	93.84 (7)		
N(6) - Pd(1) - Cl(1)	172.52 (6)		
N(2) - Pd(1) - Cl(1)	95.83 (5)		
C(3) - N(2) - C(14)	119.10 (18)		
C(3) - N(2) - Pd(1)	120.56 (14)		
C(14) - N(2) - Pd(1)	120.33 (13)		
N(4) - C(3) - N(2)	124.0 (2)		
N(4) - C(3) - C(21)	113.74 (19)		
N(2) - C(3) - C(21)	122.27 (19)		
C(5) - N(4) - C(3)	128.1 (2)		
N(6) - C(5) - N(4)	124.0 (2)		
N(6) - C(5) - C(27)	120.9 (2)		
N(4) - C(5) - C(27)	115.1 (2)		
C(5) - N(6) - C(7)	123.06 (19)		
C(5) - N(6) - Pd(1)	119.45 (15)		
C(7) - N(6) - Pd(1)	115.17 (15)		
O(7) - C(7) - N(6)	123.5 (2)		
O(7) - C(7) - C(8)	125.9 (2)		

## G.18 Komplex C13

### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE1273
Empirical formula	C <sub>39</sub> H <sub>38</sub> Cl <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O Pd
Formula weight	826.93
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P2 <sub>1</sub> /c (No. 14)
Unit cell dimensions	a = 18.820(1) Å b = 10.973(1) Å * = 101.99(1)°. c = 18.704(1) Å
Volume	3778.3(4) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.454 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.810 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1688
Crystal size	0.30 x 0.10 x 0.10 mm
Theta range for data collection	2.23 to 26.25°.
Limiting indices	-23<=h<=15, -11<=k<=13, -21<=l<=23
Reflections collected / unique	23786 / 7582 [R(int) = 0.0503]
Completeness to theta = 26.25	99.5 %
Max. and min. transmission	0.9233 and 0.7931
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	7582 / 1 / 445
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.086
Final R indices [I>2*(I)]	R1 = 0.0701, wR2 = 0.1695
R indices (all data)	R1 = 0.0870, wR2 = 0.1785
Largest diff. peak and hole	1.797 and -1.934 eÅ <sup>-3</sup>

### Abbildung mit Atombezeichnungen



## Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad) für C13

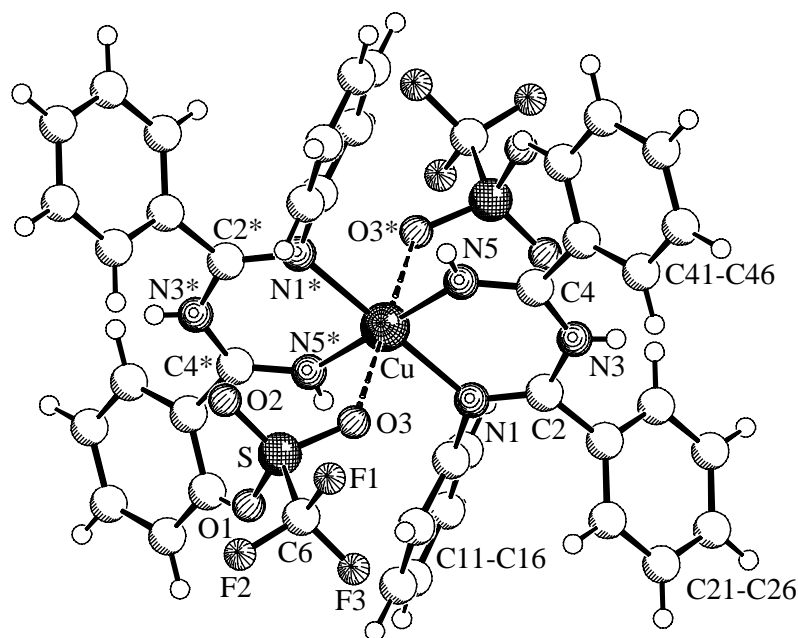
Pd-N(7)	2.022(4)	C(23)-C(22)-C(21)	122.5(11)
Pd-N(3)	2.045(5)	C(22)-C(23)-C(24)	120.9(10)
Pd-Cl(2)	2.2780(16)	C(23)-C(24)-C(25)	119.8(12)
Pd-Cl(1)	2.2808(15)	C(20)-C(25)-C(24)	119.1(9)
O(1)-C(2)	1.204(8)	C(4)-N(3)-C(2)	122.6(5)
C(2)-N(3)	1.456(7)	C(4)-N(3)-Pd	120.1(4)
C(2)-C(20)	1.466(9)	C(2)-N(3)-Pd	116.9(4)
C(20)-C(25)	1.395(11)	N(3)-C(4)-N(5)	119.5(5)
C(20)-C(21)	1.400(10)	N(3)-C(4)-C(40)	126.0(5)
C(21)-C(22)	1.408(16)	N(5)-C(4)-C(40)	114.6(5)
C(22)-C(23)	1.34(2)	C(41)-C(40)-C(45)	119.2(6)
C(23)-C(24)	1.364(18)	C(41)-C(40)-C(4)	120.9(5)
C(24)-C(25)	1.397(11)	C(45)-C(40)-C(4)	119.7(5)
N(3)-C(4)	1.291(7)	C(42)-C(41)-C(40)	120.2(6)
C(4)-N(5)	1.383(7)	C(43)-C(42)-C(41)	120.2(7)
C(4)-C(40)	1.484(8)	C(44)-C(43)-C(42)	119.6(7)
C(40)-C(41)	1.388(8)	C(43)-C(44)-C(45)	121.1(8)
C(40)-C(45)	1.390(9)	C(44)-C(45)-C(40)	119.7(7)
C(41)-C(42)	1.384(9)	C(6)-N(5)-C(4)	122.6(5)
C(42)-C(43)	1.380(11)	N(5)-C(6)-N(7)	119.0(5)
C(43)-C(44)	1.369(11)	N(5)-C(6)-C(60)	120.4(5)
C(44)-C(45)	1.381(11)	N(7)-C(6)-C(60)	120.3(5)
N(5)-C(6)	1.286(7)	C(65)-C(60)-C(61)	121.3(6)
C(6)-N(7)	1.410(7)	C(65)-C(60)-C(6)	120.3(6)
C(6)-C(60)	1.477(7)	C(61)-C(60)-C(6)	118.3(6)
C(60)-C(65)	1.377(10)	C(60)-C(61)-C(62)	117.9(8)
C(60)-C(61)	1.397(10)	C(63)-C(62)-C(61)	120.9(9)
C(61)-C(62)	1.403(10)	C(62)-C(63)-C(64)	121.2(7)
C(62)-C(63)	1.348(14)	C(63)-C(64)-C(65)	120.1(8)
C(63)-C(64)	1.363(14)	C(60)-C(65)-C(64)	118.6(8)
C(64)-C(65)	1.407(10)	C(8)-N(7)-C(6)	124.2(5)
N(7)-C(8)	1.303(7)	C(8)-N(7)-Pd	131.8(4)
C(8)-N(9)	1.345(7)	C(6)-N(7)-Pd	103.9(4)
C(8)-C(80)	1.486(9)	N(7)-C(8)-N(9)	122.8(6)
C(80)-C(85)	1.380(10)	N(7)-C(8)-C(80)	120.0(5)
C(80)-C(81)	1.386(9)	N(9)-C(8)-C(80)	116.9(6)
C(81)-C(82)	1.391(10)	C(85)-C(80)-C(81)	119.1(7)
C(82)-C(83)	1.362(13)	C(85)-C(80)-C(8)	120.5(6)
C(83)-C(84)	1.378(14)	C(81)-C(80)-C(8)	120.3(6)
C(84)-C(85)	1.362(13)	C(80)-C(81)-C(82)	119.2(7)
N(9)-C(90)	1.264(8)	C(83)-C(82)-C(81)	121.2(8)
C(90)-C(91)	1.507(9)	C(82)-C(83)-C(84)	119.0(9)
C(90)-C(95)	1.542(9)	C(85)-C(84)-C(83)	120.7(9)
C(91)-C(92)	1.455(13)	C(84)-C(85)-C(80)	120.8(9)
C(91)-C(97)	1.509(15)	C(90)-N(9)-C(8)	136.9(5)
C(91)-C(96)	1.589(8)	N(9)-C(90)-C(91)	129.3(6)
C(92)-C(93)	1.459(14)	N(9)-C(90)-C(95)	121.6(6)
C(93)-C(94)	1.492(12)	C(91)-C(90)-C(95)	109.0(6)
C(94)-C(95)	1.545(11)	C(92)-C(91)-C(90)	104.6(8)
C(94)-C(96)	1.627(9)	C(92)-C(91)-C(97)	109.6(11)
C(95)-C(99)	1.526(12)	C(90)-C(91)-C(97)	117.7(7)
C(95)-C(98)	1.546(12)	C(92)-C(91)-C(96)	105.3(7)
Cl(11)-C(100)	1.688(10)	C(90)-C(91)-C(96)	101.1(5)
Cl(12)-C(100)	1.586(11)	C(97)-C(91)-C(96)	117.2(9)
		C(91)-C(92)-C(93)	101.1(8)
		C(92)-C(93)-C(94)	110.9(8)
		C(93)-C(94)-C(95)	108.4(6)
		C(93)-C(94)-C(96)	95.8(7)
		C(95)-C(94)-C(96)	103.5(6)
		C(99)-C(95)-C(90)	109.1(7)
		C(99)-C(95)-C(94)	112.9(7)
		C(90)-C(95)-C(94)	98.9(6)
		C(99)-C(95)-C(98)	109.3(8)
		C(90)-C(95)-C(98)	110.5(6)
		C(94)-C(95)-C(98)	115.6(7)
		C(91)-C(96)-C(94)	90.1(6)
		Cl(12)-C(100)-Cl(11)	114.0(7)
N(7)-Pd-N(3)	83.84(18)		
N(7)-Pd-Cl(2)	90.11(13)		
N(3)-Pd-Cl(2)	173.85(14)		
N(7)-Pd-Cl(1)	174.60(14)		
N(3)-Pd-Cl(1)	92.47(14)		
Cl(2)-Pd-Cl(1)	93.48(6)		
O(1)-C(2)-N(3)	118.4(6)		
O(1)-C(2)-C(20)	125.5(6)		
N(3)-C(2)-C(20)	116.1(5)		
C(25)-C(20)-C(21)	121.2(8)		
C(25)-C(20)-C(2)	121.7(6)		
C(21)-C(20)-C(2)	117.1(7)		
C(20)-C(21)-C(22)	116.4(11)		

## G.19 Komplex C14

### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE2018
Empirical formula	C <sub>50</sub> H <sub>54</sub> Cu F <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>
Formula weight	1108.65
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	triclinic, P1bar (No. 2)
Unit cell dimensions	a = 10.607(1) Å * = 99.27(1)°. b = 11.703(1) Å * = 108.30(1)°. c = 12.758(1) Å * = 113.76(1)°.
Volume	1298.60(19) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 1.418 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.581 mm <sup>-1</sup>
F(000)	575
Crystal size	0.35 x 0.30 x 0.25 mm
Theta range for data collection	1.78 to 28.73°.
Limiting indices	-13<=h<=14, -15<=k<=15, -13<=l<=16
Reflections collected / unique	9438 / 6383 [R(int) = 0.0252]
Completeness to theta = 28.73	94.7 %
Max. and min. transmission	0.8684 and 0.8226
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6383 / 0 / 341
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.010
Final R indices [I>2*(I)]	R1 = 0.0480, wR2 = 0.1312
R indices (all data)	R1 = 0.0577, wR2 = 0.1394
Largest diff. peak and hole	1.046 and -0.471 eÅ <sup>-3</sup>

### Abbildung mit Atombezeichnungen



### Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad) für C14

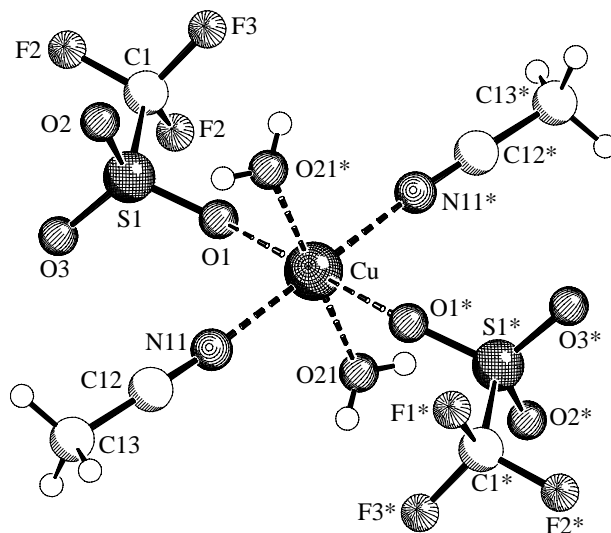
Cu-N(5)	1.9466(18)	N(3)-C(2)-C(21)	113.39(17)
Cu-N(5)#1	1.9466(18)	C(26)-C(21)-C(22)	120.4(2)
Cu-N(1)	2.0613(17)	C(26)-C(21)-C(2)	119.04(19)
Cu-N(1)#1	2.0613(17)	C(22)-C(21)-C(2)	120.57(19)
N(1)-C(2)	1.291(3)	C(21)-C(22)-C(23)	119.4(2)
N(1)-C(11)	1.441(3)	C(24)-C(23)-C(22)	120.3(2)
C(11)-C(12)	1.385(3)	C(23)-C(24)-C(25)	120.4(2)
C(11)-C(16)	1.391(3)	C(24)-C(25)-C(26)	120.0(2)
C(12)-C(13)	1.398(4)	C(21)-C(26)-C(25)	119.5(2)
C(13)-C(14)	1.386(5)	C(4)-N(3)-C(2)	127.62(18)
C(14)-C(15)	1.375(5)	N(5)-C(4)-N(3)	121.45(19)
C(15)-C(16)	1.388(4)	N(5)-C(4)-C(41)	121.99(18)
C(2)-N(3)	1.376(3)	N(3)-C(4)-C(41)	116.56(17)
C(2)-C(21)	1.499(3)	C(42)-C(41)-C(46)	119.7(2)
C(21)-C(26)	1.389(3)	C(42)-C(41)-C(4)	118.9(2)
C(21)-C(22)	1.391(3)	C(46)-C(41)-C(4)	121.32(19)
C(22)-C(23)	1.393(3)	C(43)-C(42)-C(41)	120.1(2)
C(23)-C(24)	1.381(4)	C(42)-C(43)-C(44)	119.8(3)
C(24)-C(25)	1.378(4)	C(45)-C(44)-C(43)	120.6(2)
C(25)-C(26)	1.397(3)	C(44)-C(45)-C(46)	119.8(2)
N(3)-C(4)	1.371(3)	C(45)-C(46)-C(41)	120.0(2)
C(4)-N(5)	1.286(3)	C(4)-N(5)-Cu	132.43(15)
C(4)-C(41)	1.485(3)	O(2)-S-O(1)	114.06(17)
C(41)-C(42)	1.390(3)	O(2)-S-O(3)	114.96(13)
C(41)-C(46)	1.394(3)	O(1)-S-O(3)	115.20(15)
C(42)-C(43)	1.387(4)	O(2)-S-C(6)	104.60(15)
C(43)-C(44)	1.387(4)	O(1)-S-C(6)	103.33(16)
C(44)-C(45)	1.378(4)	O(3)-S-C(6)	102.51(12)
C(45)-C(46)	1.390(3)	F(2)-C(6)-F(1)	108.1(3)
S-O(2)	1.427(2)	F(2)-C(6)-F(3)	107.2(3)
S-O(1)	1.426(2)	F(1)-C(6)-F(3)	105.8(3)
S-O(3)	1.4389(18)	F(2)-C(6)-S	112.0(2)
S-C(6)	1.812(3)	F(1)-C(6)-S	111.8(2)
C(6)-F(2)	1.314(3)	F(3)-C(6)-S	111.6(2)
C(6)-F(1)	1.313(4)	C(74)-O(71)-C(72)	111.3(3)
C(6)-F(3)	1.325(4)	C(73)-C(72)-O(71)	110.7(3)
O(71)-C(74)	1.400(4)	O(71)-C(74)-C(75)	106.1(3)
O(71)-C(72)	1.478(4)		
C(72)-C(73)	1.427(5)		
C(74)-C(75)	1.445(6)		
N(5)-Cu-N(5)#1	180.00(6)		
N(5)-Cu-N(1)	86.36(7)		
N(5)#1-Cu-N(1)	93.64(7)		
N(5)-Cu-N(1)#1	93.64(7)		
N(5)#1-Cu-N(1)#1	86.36(7)		
N(1)-Cu-N(1)#1	180.00(10)		
C(2)-N(1)-C(11)	115.27(17)		
C(2)-N(1)-Cu	126.90(14)		
C(11)-N(1)-Cu	117.24(13)		
C(12)-C(11)-C(16)	121.0(2)		
C(12)-C(11)-N(1)	120.1(2)		
C(16)-C(11)-N(1)	118.8(2)		
C(11)-C(12)-C(13)	118.9(3)		
C(14)-C(13)-C(12)	120.3(3)		
C(15)-C(14)-C(13)	120.1(2)		
C(14)-C(15)-C(16)	120.7(3)		
C(15)-C(16)-C(11)	119.0(3)		
N(1)-C(2)-N(3)	123.29(18)		
N(1)-C(2)-C(21)	123.31(18)		

## G.20 Kupfersalz C15

### Kristalldaten und Strukturverfeinerung

Identification code	WUE2033
Empirical formula	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> Cu F <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>
Formula weight	479.82
Temperature	198(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	triclinic, P1bar (No. 2)
Unit cell dimensions	a = 5.770(1) Å * = 80.03(1)°. b = 7.295(1) Å * = 83.92(1)°. c = 10.603(1) Å * = 78.48(1)°.
Volume	429.53(10) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 1.855 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	1.613 mm <sup>-1</sup>
F(000)	239
Crystal size	0.50 x 0.30 x 0.03 mm
Theta range for data collection	1.96 to 27.87°.
Limiting indices	-7<=h<=7, -9<=k<=9, -13<=l<=10
Reflections collected / unique	2298 / 1755 [R(int) = 0.0668]
Completeness to theta = 27.87	85.4 %
Max. and min. transmission	0.9532 and 0.4994
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1755 / 0 / 122
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.060
Final R indices [I>2*(I)]	R1 = 0.0591, wR2 = 0.1491
R indices (all data)	R1 = 0.0738, wR2 = 0.1598
Largest diff. peak and hole	0.962 and -0.742 eÅ <sup>-3</sup>

### Abbildung mit Atombezeichnungen





**Bindungslängen (in Å) und Winkel (in Grad) für C15**

Cu-O(21)#1	1.960(3)
Cu-O(21)	1.960(3)
Cu-N(11)	1.988(4)
Cu-N(11)#1	1.988(4)
Cu-O(1)	2.415(3)
Cu-O(1)#1	2.415(3)
S(1)-O(2)	1.439(4)
S(1)-O(1)	1.441(3)
S(1)-O(3)	1.443(4)
S(1)-C(1)	1.827(6)
C(1)-F(3)	1.323(7)
C(1)-F(1)	1.334(8)
C(1)-F(2)	1.335(6)
N(11)-C(12)	1.132(6)
C(12)-C(13)	1.451(6)

O(21)#1-Cu-O(21)	180.0(2)
O(21)#1-Cu-N(11)	89.08(14)
O(21)-Cu-N(11)	90.92(14)
O(21)#1-Cu-N(11)#1	90.92(14)
O(21)-Cu-N(11)#1	89.08(14)
N(11)-Cu-N(11)#1	180.0(3)
O(21)#1-Cu-O(1)	90.58(13)
O(21)-Cu-O(1)	89.42(13)
N(11)-Cu-O(1)	90.99(14)
N(11)#1-Cu-O(1)	89.01(14)
O(21)#1-Cu-O(1)#1	89.42(13)
O(21)-Cu-O(1)#1	90.58(13)
N(11)-Cu-O(1)#1	89.01(14)
N(11)#1-Cu-O(1)#1	90.99(14)
O(1)-Cu-O(1)#1	180.00(9)
O(2)-S(1)-O(1)	115.3(2)
O(2)-S(1)-O(3)	114.5(2)
O(1)-S(1)-O(3)	114.8(2)
O(2)-S(1)-C(1)	103.9(3)
O(1)-S(1)-C(1)	103.3(2)
O(3)-S(1)-C(1)	102.5(2)
S(1)-O(1)-Cu	135.6(2)
F(3)-C(1)-F(1)	107.9(5)
F(3)-C(1)-F(2)	107.7(5)
F(1)-C(1)-F(2)	106.8(5)
F(3)-C(1)-S(1)	111.3(4)
F(1)-C(1)-S(1)	112.0(4)
F(2)-C(1)-S(1)	110.9(4)
C(12)-N(11)-Cu	175.5(4)
N(11)-C(12)-C(13)	179.3(5)

## H Literaturverzeichnis

- [1] a) T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1974**, *12*, 11; b) H. Shirakawa, S. Ikeda, *Polym. J.* **1971**, *2*, 231; c) W. P. Su, J. R. Schrieffer, A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* **1979**, *42*, 1698-1701; d) B. R. Weinberger, E. Ehrenfreund, A. Pron, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 4749-4755; e) Y.-W. Park, A. J. Heeger, M. A. Drury, A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 946-957; f) C. R. Fincher, C.-E. Chen, A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *48*, 100-104; g) J. C. W. Chien, F. E. Karasz, M. A. Schen, J. A. Hirsch, *Macromolecules* **1983**, *16*, 1694-1697; h) H. Thomann, L. R. Dalton, M. Grabowski, T. C. Clark, *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 3141-3143; i) J. F. Cline, H. Thomann, H. Kim, A. Morrobel-Sosa, L. R. Dalton, B. M. Hoffmann, *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 1605-1607; j) J. Chandrasekhar, P. K. Das, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 679-685.
- [2] D. Wöhrle, *Adv. Polym. Sci.* **1972**, *10*, 35-107.
- [3] a) H. Shirakawa, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2642-2648; b) A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2649-2659; c) A. J. Heeger, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2660-2682.
- [4] a) D. Wöhrle, *Tetrahedron Lett.* **1971**, *22*, 1969-1970; b) D. Wöhrle, *Macromol. Chem.* **1974**, *175*, 1751-1760.
- [5] M. Buhmann, M. H. Möller, U. Rodewald, E.-U. Würthwein, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2386-2389.
- [6] E. J. Ginsburg, C. B. Gorman, R. H. Grubbs in: *Modern Acetylene Chemistry*, P. J. Stang, F. Diederich (Eds.), VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1995**.
- [7] M. Buhmann, M. H. Möller, U. Rodewald, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2467-2476.
- [8] N. C. Aust, A. Beckmann, R. Deters, R. Krämer, L. Terfloth, S. Warzeska, E.-U. Würthwein, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1189-1192.
- [9] C. Möllers, J. Prigge, B. Wibbeling, R. Fröhlich, A. Brockmeyer, H. J. Schäfer, E. Schmäzlin, C. Bräuchle, K. Meerholz, E.-U. Würthwein, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, zur Veröffentlichung angenommen.
- [10] J. A. Pople, *Angew. Chemie* **1999**, *111*, 2014-2023.
- [11] W. Thiel, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 7393-7408.
- [12] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy, J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902-3909.
- [13] J. J. P. Stewart, *J. Comp. Chem.* **1989**, *10*, 209-264.

- [14] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [15] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- [16] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, *Gaussian 98*, Revision A.7, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- [17] a) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270-298; b) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299-310.
- [18] G. Frenking, I. Antes, M. Böhme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, V. Jonas, A. Neuhaus, M. Otto, R. Stegmann, A. Veldkamp, S. F. Vyboishchikov in: *Reviews in Computational Chemistry, Vol. 8*, K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd (Eds.), VCH Publishers, New York, Weinheim, Cambridge, **1996**.
- [19] G. Frenking, *Private Mitteilung*, Münster, **2002**.
- [20] N. R. Kestner, J. E. Combariza in: *Reviews in Computational Chemistry, Vol. 13*, K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd (Eds.), Wiley-VCH, John Wiley and Sons, Inc., New York, **1999**.
- [21] J. K. Eberhardt, *Diplomarbeit*, Universität Münster, **1999**.
- [22] J. K. Eberhardt, R. Fröhlich, S. Venne-Dunker, E.-U. Würthwein, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1739-1743.
- [23] A. Pinner, *Chem. Ber.* **1889**, *22*, 1600-1612.
- [24] A. W. Titherley, E. C. Hughes, *J. Chem. Soc.* **1911**, *99*, 1493-1510.
- [25] a) G. Palazzo, G. Strani, M. Tavella, *Gazz. Chim. Ital.* **1961**, *91*, 1085-1096;  
b) B. M. Mikhailov, V. A. Dorokhov, L. I. Lavrinovich, *J. Gen. Chem. USSR* **1972**, *42*, 1545-1549.
- [26] S.-O. Chua, M. J. Cook, A. R. Katritzky, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1974**, 546-552.
- [27] M. Buhmann, *Diplomarbeit*, Universität Münster, **1989**.
- [28] J. Prigge, *Diplomarbeit*, Universität Münster, **1996**.

- [29] P. Oxley, M. W. Partridge, W. F. Short, *J. Chem. Soc.* **1947**, 1110-1116.
- [30] P. Luthardt, *Dissertation*, Universität Münster, **1989**.
- [31] T. Konakahara, M. Matsuki, S. Sugimoto, K. Sato, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1987**, 1489-1494.
- [32] a) W. Lossen, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1891**, 265, 129-178; b) H. L. Wheeler, P. T. Walden, *Am. Chem. J.* **1898**, 20, 568-576.
- [33] S. Crook, P. Sykes, *J. Chem. Soc., Perkin Tans. 1* **1977**, 1791-1796.
- [34] G. Häfelinger in: *The Chemistry of amidines and imidates*, S. Patai (Ed.), John Wiley & Sons, London, New York, Sydney, Toronto, **1975**.
- [35] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. überarbeitete Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1991**.
- [36] J. Prigge, *Private Mitteilung*, Münster, **1999**.
- [37] M. Buhmann, M. H. Möller, U. Rodewald, E.-U. Würthwein, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 957-967.
- [38] A. Beckmann, R. Fröhlich, E.-U. Würthwein, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 5481-5484.
- [39] M. Buhmann, *Dissertation*, Universität Münster, **1992**.
- [40] R. R. Schmidt, *Chem. Ber.* **1965**, 98, 334-345.
- [41] R. Fuks, M. Strebelle, A. Wenders, *Synthesis* **1977**, 788-789.
- [42] N. C. Aust, *Dissertation*, Universität Münster, **1995**.
- [43] N. C. Aust, R. Fröhlich, J. Hecht, E.-U. Würthwein, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 1593-1602.
- [44] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 4. Auflage, John Wiley & Sons, New York **1992**.
- [45] M. Nazir, Naeemuddin, I. Ahmed, M. K. Batty, Karimullan, *Pakistan J. Sci. Ind. Res.* **1967**, 10, 13-16.
- [46] F. Bondavalli, P. Schenone, A. Ranise, *Synthesis* **1979**, 830-832.
- [47] F. Bondavalli, O. Bruno, P. Schenone, W. Filippelli, S. Russo, E. Marmo, *Il Farmaco, Ed. Sc.* **1987**, 42, 335-340.
- [48] W. Schroth, H. Kluge, *Z. Chem.* **1986**, 26, 94-95.
- [49] C. Möllers, *Diplomarbeit*, Universität Münster, **1996**.
- [50] P. Rushton, C. H. Schwalbe, M. F. G. Stevens, *Acta Cryst. Sect. C* **1983**, 39, 476-478.
- [51] P. Rushton, M. F. G. Stevens, *J. Chem. Soc., Perkin Tans. 1* **1985**, 1533-1539.
- [52] C. Möllers, *Private Mitteilung*, Münster, **2001**.
- [53] E.-U. Würthwein, *Unpublizierte Ergebnisse*, Münster, **2001**.

- [54] G. Lowe, C. Carr, R. Quarrell, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **2001**, 737-738.
- [55] J. C. J. Bart, I. W. Bassi, M. Calcaterra, M. Pieroni, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, 28, 201-210.
- [56] a) M. C. Navarro-Ranninger, S. Martínez-Carrera, S. García-Blanco, *Acta Cryst. Sect. C* **1983**, 39, 186-188; b) M. C. Navarro-Ranninger, S. Martínez-Carrera, S. García-Blanco, *Acta Cryst. Sect. C* **1983**, 39, 188-190; c) M. C. Navarro-Ranninger, S. Martínez-Carrera, S. García-Blanco, *Acta Cryst. Sect. C* **1985**, 41, 21-22; d) H. L. De Bondt, N. M. Blaton, O. M. Peeters, C. J. De Ranter, *Acta Cryst. Sect. C* **1994**, 50, 180-181.
- [57] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, **1968**.
- [58] *CD Römpp*, 9. erweiterte und überarbeitete Auflage des Römpp Chemie Lexikons auf CD-Rom, Version 1.0, J. Falbe, M. Regitz (Eds.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1995**.
- [59] V. Scheller-Krattiger, K. H. Scheller, E. Sinn, R. B. Martin, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 60, 45-52.
- [60] C. Bolos, P. C. Christidis, G. Will, L. Wiehl, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 248, 209-213.
- [61] M. Biagini Cingi, A.-M. Manotti Lanfredi, A. Tiripicchio, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Acta Cryst. Sect. C* **1989**, 45, 601-604.
- [62] a) J. A. Bertrand, J. A. Kelley, *Inorg. Chim. Acta* **1970**, 4, 203-209; b) L. Walz, H. Paulus, W. Haase, H. Langhof, F. Nepveu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 657-664; c) H. Astheimer, F. Nepveu, L. Walz, W. Haase, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 315-320; d) H. Oshio, Y. Saito, T. Ito, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2789-2791.
- [63] J. Sletten, A. Sørensen, M. Julve, Y. Journaux, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 5054-5058.
- [64] P. L. Dedert, T. Sorrell, T. J. Marks, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3506-3517.
- [65] D. J. Hodgson, *Prog. Inorg. Chem.* **1975**, 19, 173-241.
- [66] J. R. Ferraro, W. R. Walker, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 1382-1386.
- [67] a) C. J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, 1. Auflage, McGraw-Hill, New York, **1962**; b) A. Earnshaw, *Introduction to Magnetochemistry*, 1. Auflage, Academic Press, London, **1968**; c) H. L. Schläfer, G. Gliemann, *Einführung in die Ligandenfeldtheorie*, 1. Auflage, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt, **1967**.
- [68] a) A. Cramer, *Physica* **1934**, 1, 191; b) P. W. Anderson, *Phys. Rev.* **1950**, 79, 350.
- [69] A. Bencini, D. Gatteschi, *Electron Paramagnetic Resonance of Exchanged Coupled Systems*, 1. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, **1990**.
- [70] O. Kahn, *Angew. Chemie* **1985**, 97, 837-853.

- [71] C. Krebs, F. Birkelbach, V. Stämmeler, *JULIUS*, Programm zur Auswertung von magnetischen Messungen durch volle Matrixdiagonalisierung der Spinhamiltonmatrix, MPI für Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr, unveröffentlicht.
- [72] G. Bombieri, G. Bruno, G. Cum, R. Gallo, A. Spadaro, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *86*, 121-125.
- [73] C. F. Barnard, M. J. H. Russel in: *Comprehensive Coordination Chemistry, Vol. 5*, G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty (Eds.), Pergamon Press, Oxford, **1987**.
- [74] a) A. C. Cope, R. W. Siekman, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3272-3273; b) A. C. Cope, E. C. Friedrich, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 909-913.
- [75] A. D. Ryabov, *Synthesis* **1985**, 233-252.
- [76] a) E. C. Constable, *Polyhedron* **1984**, *3*, 1037-1057; b) A. D. Ryabov, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403-424.
- [77] A. D. Ryabov, A. K. Yatsimirsky, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 789-790.
- [78] B. Tejjido, A. Fernández, M. López-Torres, S. Castro-Juiz, A. Suárez, J. M. Ortigueira, J. M. Vila, J. J. Fernández, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *598*, 71-79.
- [79] A. Zucca, M. A. Cinellu, M. V. Pinna, S. Stoccoro, G. Minghetti, M. Manassero, M. Sansoni, *Organometallics* **2000**, *19*, 4295-4304.
- [80] N. J. Thompson, J. L. Serrano, M. J. Baena, P. Espinet, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 214-220.
- [81] G. Zhao, Q. G. Wang, T. C. W. Mak, *Organometallics* **1998**, *17*, 3437-3441.
- [82] W. A. Herrmann, C. Broßmer, K. Öfele, C.-P. Reisinger, T. Priermeier, M. Beller, H. Fischer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1989-1992.
- [83] M. Beller, H. Fischer, W. A. Herrmann, K. Öfele, C. Broßmer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1992-1993.
- [84] R. B. Bedford, C. S. J. Cazin, M. B. Hursthouse, M. E. Light, K. J. Pike, S. Wimperis, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *633*, 173-181.
- [85] A. Carbayo, J. V. Cuevas, G. García-Herbosa, S. García-Granda, D. Miguel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2361-2363.
- [86] D. Song, Q. Wu, A. Hook, I. Kozin, S. Wang, *Organometallics* **2001**, *20*, 4683-4689.
- [87] F. Neve, A. Crispini, C. Di Pietro, S. Campagna, *Organometallics* **2002**, *21*, 3511-3518.
- [88] a) A. von Zelewsky, P. Belser, P. Hayoz, R. Dux, X. Hua, A. Suckling, H. Stoeckli-Evans, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *132*, 75-85; b) Ph. Joillet, M. Granini, A. von Zelewsky, G. Bernardinelli, H. Stoeckli-Evans, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4883-4888.

- [89] C. Navarro-Ranninger, I. López-Solera, V. M. González, J. M. Pérez, A. Alvarez-Valder, A. Martin, P. R. Raithby, J. R. Masaguer, C. Alonso, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5181-5187.
- [90] M. A. Stark, G. Jones, C. J. Richards, *Organometallics* **2000**, *19*, 1282-1291.
- [91] E. Marihart, *Dissertation*, Universität Münster, geplant **2004**.
- [92] N. Heße, *Dissertation*, Universität Münster, geplant **2003**.
- [93] K. Balasingam, W. Ferdinand, *Biochem. J.* **1970**, *118*, 15-23.
- [94] M. Trémolières, J. B. Bieth, *Phytochemistry* **1984**, *23*, 501.
- [95] a) R. A. Nicolaus in: *Chemistry of Natural Products*, E. Lendered (Ed.), Hermann, Paris, **1968**; b) K. Lerch, *Enzymatic Browning and its Prevention* **1995**, *600*, 64-80.
- [96] W. Pfannhauser, *Essentielle Spurenelemente in der Nahrung*, Springer Verlag, Berlin, **1989**.
- [97] M. Pascaly, I. Jolk, B. Krebs, *Chem. in unserer Zeit* **1999**, *33*, 334-341.
- [98] a) B. G. Malmström, *Annu. Rev. Biochem.* **1982**, *51*, 21-59; b) T. G. Spiro (Ed.), *Copper Proteins*, John Wiley and Sons, Inc., New York, **1981**; c) R. Lonti, (Ed.), *Copper Proteins and Copper Enzymes*, CRC Press, Boca Raton, **1984**, d) K. D. Karlin, J. Zubieta (Eds.), *Copper Coordination Chemistry: Biochemical & Inorganic Perspectives*, Adenine Press, Guilderland, New York, **1983**, e) K. D. Karlin, J. Zubieta (Eds.), *Biological & Inorganic Copper Chemistry*, Adenine Press, Guilderland, New York, **1986**.
- [99] a) E. I. Solomon, M. J. Baldwin, M. D. Lowery, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 521-542; b) N. Kitajima, *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, *39*, 1-77.
- [100] P. M. Colman, H. C. Freeman, J. M. Guss, M. Murata, V. A. Norris, J. A. M. Ramshaw, M. P. Venkatappa, *Nature* **1978**, *272*, 319-324.
- [101] R. H. Holm, P. Kennepohl, E. I. Solomon, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2239-2314.
- [102] N. Ito, S. E. V. Phillips, C. Stevens, Z. B. Ogel, M. J. McPherson, J. N. Keen, K. D. S. Yadav, P. F. Knowles, *Nature* **1991**, *350*, 87-90.
- [103] K. A. Magnus, H. Ton-That, J. E. Carpenter, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 727-735.
- [104] B. Hazes, K. A. Magnus, C. Bonaventura, J. Bonaventura, Z. Dauter, K. H. Kalk, W. G. J. Hol, *Protein Sci.* **1993**, *2*, 597-619.
- [105] M. J. Baldwin, D. E. Root, J. E. Pate, K. Fujisawa, N. Kitajima, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10421-10431.
- [106] K. A. Magnus, B. Hazes, H. Ton-That, C. Bonaventura, J. Bonaventura, W. G. J. Hol, *Proteins: Struct., Funct., Genet.* **1994**, *19*, 302-309.

- [107] a) M. G. Peter, *Chem. in unserer Zeit* **1993**, 27, 189-197; b) J. R. L. Walker, P. H. Ferrar, *Chem. Ind. (London)* **1995**, 836-839; c) U. Trendelenburg, N. Weiner, *Handb. Exp. Pharmacol.* **1989**, 45, 3.
- [108] T. Klabunde, C. Eicken, J. C. Sacchettini, B. Krebs, *Nature Struct. Biol.* **1998**, 5, 1084-1090.
- [109] a) A. Rompel, D. Meiwes, K. Büldt-Karentzopoulos, R. Dillinger, F. Tuczek, H. Witzel, B. Krebs, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1999**, 4, 56-63; b) C. Eicken, F. Zippel, K. Büldt-Karentzopoulos, B. Krebs, *FEBS Lett.* **1998**, 436, 293-299.
- [110] N. Oishi, Y. Nishida, K. Ida, S. Kida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, 53, 2847-2850.
- [111] J. Ackermann, F. Meyer, E. Kaifer, H. Pritzkow, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 247-258.
- [112] a) U. Casellato, S. Tamburini, P. A. Vigato, A. de Stefani, M. Vidali, D. E. Fenton, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, 69, 45-51; b) M. R. Malachowski, M. G. Davidson, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, 162, 199-204.
- [113] J. Reim, K. Griesar, W. Haase, B. Krebs, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2649-2656.
- [114] M. R. Malachowski, H. B. Huynh, L. J. Tomlinson, R. S. Kelly, J. W. Furbee, Jr., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 31-36.
- [115] S. Harmalker, S. E. Jones, D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2790-2794.
- [116] M. D. Stallings, M. M. Morrison, D. T. Sawyer, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 2655-2660.
- [117] C.-H. Kao, H.-H. Wei, Y.-H. Liu, G.-H. Lee, Y. Wang, C.-J. Lee, *J. Inorg. Biochem.* **2001**, 84, 171-178.
- [118] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 2. Auflage, B. G. Teubner, Stuttgart, **1995**.
- [119] a) P. Gentschev, *Dissertation*, Universität Münster, **2000**; b) M. Lüken, *Diplomarbeit*, Universität Münster, **2000**; b) M. U. Triller, *Dissertation*, Universität Münster, **2002**.
- [120] a) K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1952**, 64, 323-329; b) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541-547; c) K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 545-553.
- [121] a) R. Mülhaupt, B. Rieger, *Chimia* **1995**, 49, 486-491; b) G. Luft, *Chem. in unserer Zeit* **2000**, 34, 190-199.
- [122] a) G. Natta, *J. Polym. Sci.* **1955**, 16, 143-154; b) G. Natta, P. Pino, O. Corradini, F. Dausso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1708-1710; c) G. Natta, *Angew. Chem.* **1956**, 68, 393-403; d) G. Natta, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 553-566.



- [123] a) P. Galli, P. C. Barbe, L. Noristi, *Angew. Makromol. Chem.* **1984**, *120*, 73; b) T. Simonazzi, G. Cecchin, S. Mazzullo, *Prog. Polym. Sci.* **1991**, *16*, 303.
- [124] H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, G. Natta, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255-1283.
- [125] D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 81-86.
- [126] H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99-149.
- [127] a) E. J. Arlman, P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*, 99; b) K. J. Ivin, J. J. Rooney, C. D. Stewart, M. L. H. Green, R. Mahtab, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1978**, 604-606.
- [128] a) M. Bochmann, L. M. Wilson, M. B. Hursthouse, R. L. Short, *Organometallics* **1987**, *6*, 2556-2563; b) M. Bochmann, A. J. Jaggar, J. C. Nicholls, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 830-832; c) M. Bochmann, A. J. Jaggar, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *424*, C5-C7; d) R. Taube, L. Krukowka, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *347*, C9-C11; e) G. G. Hlatky, H. W. Turner, R. R. Eckmann, *Organometallics* **1992**, *11*, 1413-1416; f) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1991**, *10*, 840-842; g) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3623-3625; h) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1406-1408; i) X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10015-10031.
- [129] a) G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6346-6348; b) G. Erker, J. Wicher, K. Engel, C. Krüger, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 3300-3310; c) P. Czisch, G. Erker, H.-G. Kroth, R. Sustmann, *Organometallics* **1984**, *3*, 945-947.
- [130] B. Temme, G. Erker, J. Karl, H. Luftmann, R. Fröhlich, S. Kotila, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1867-1869.
- [131] a) B. Temme, J. Karl, G. Erker, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 919-924; b) J. Karl, G. Erker, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1261-1267; c) J. Karl, G. Erker, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11165-11173; d) J. Karl, G. Erker, *J. Mol. Catal. A* **1998**, *128*, 85-102; e) J. Karl, M. Dahlmann, G. Erker, K. Bergander, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5643-5652; f) M. Dahlmann, G. Erker, M. Nissinen, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2820-2828; g) M. Dahlmann, R. Fröhlich, G. Erker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1789-1793; h) M. Dahlmann, G. Erker, K. Bergander, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7986-7998; i) M. Dahlmann, G. Erker, R. Fröhlich, O. Meyer, *Organometallics* **2000**, *19*, 2956-2967; j) G. Erker, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 309-317.
- [132] H. Nguyen, A. P. Jarvis, M. J. G. Lesley, W. M. Kelly, S. S. Reddy, N. J. Taylor, S. Collins, *Macromolecules* **2000**, *33*, 1508-1510.
- [133] a) L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414-6415; b) L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267-

- 268; c) C. M. Killian, D. J. Tempel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11664-11665; d) C. M. Killian, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Organometallics* **1997**, *16*, 2005-2007; e) S. Mecking, L. K. Johnson, L. K. Wang, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 888-889; f) B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049-4050; g) B. L. Small, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7143-7144; h) S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169-1203.
- [134] a) T. V. Laine, M. Klinga, M. Leskelä, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 959-964; b) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1998**, 849-850; c) E. A. H. Griffiths, G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, I. R. Gould, *Chem. Comm.* **1999**, 1333-1334; d) J. W. Strauch, G. Erker, G. Kehr, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2662-2664.
- [135] K. Li, J. Darkwa, I. A. Guzei, S. F. Mapolie, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *660*, 108-115.
- [136] M. Brookhart, *Private Mitteilung*, Münster, **2000**.
- [137] S. Mecking, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *203*, 325-351.
- [138] R. E. Rülke, J. M. Ernsting, A. L. Spek, C. J. Elsevier, P. W. N. M. van Leeuwen, K. Vrieze, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5769-5778.
- [139] T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 581.
- [140] R. F. Heck, J. P. Nolley Jr., *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320-2322.
- [141] W. A. Herrmann, V. P. W. Böhm, C.-P. Reisinger, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 23-41.
- [142] F. Diederich, P. J. Stang, *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions*, Wiley-VCH, New York, **1998**.
- [143] K. C. Nicolaou, E. J. Sorensen, *Classics in Total Synthesis*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [144] C. Amatore, E. Carré, A. Jutand, M. A. M'Barki, G. Meyer, *Organometallics* **1995**, *14*, 5605-5614.
- [145] J. M. Brown, K. K. Hii, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 679-682.
- [146] J. I. Levin, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 6211-6214.
- [147] B. H. Lipshutz, M. Alami, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1433-1466.
- [148] M. Ohff, A. Ohff, D. Milstein, *Chem. Comm.* **1999**, 357-358.
- [149] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1342-1363.
- [150] A. C. Hillier, G. A. Grasa, M. S. Viciu, H. M. Lee, C. Yang, S. P. Nolan, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 69-82.

- [151] M. R. Buchmeiser, T. Schareina, R. Kempe, K. Wurst, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 634, 39-46.
- [152] M. T. Reetz, G. Lohmer, R. Schwickardi, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 492-494.
- [153] G. T. Crisp, M. G. Gebauer, *Tetrahedron* **1996**, 52, 12465-12474.
- [154] a) N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **1981**, 11, 513-519; b) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457-2483; c) A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 576, 147-168; d) N. Miyaura, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653, 54-57; e) A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 653, 83-90.
- [155] a) E. Mutschler, *Arzneimittelwirkungen*, 5. Auflage, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, **1986**; b) H. H. Szmant, *Organic building blocks of the chemical industry*, Wiley, New York, **1989**.
- [156] a) A. S. Parsons, J. M. Garcia, V. A. Snieckus, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 7537-7540; b) D. W. Old, J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9722-9723; c) R. L. Elsenbaumer, L. W. Shacklette in: *Handbook of Conducting Polymers*, Vol. 1, T. A. Skotheim (Ed.), Marcel Dekker, New York, **1986**.
- [157] A. Zapf, A. Ehrentraut, M. Beller, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4315-4317.
- [158] H. Gröger, *J. Prakt. Chem.* **2000**, 342, 334-339.
- [159] F. Ozawa, A. Kubo, T. Hayashi, *Chem. Lett. Jpn.* **1992**, 2177-2180.
- [160] C. Amatore, A. Jutand, A. Suarez, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9531-9541.
- [161] R. Stürmer, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3509-3510.
- [162] a) A. R. Hunt, S. K. Stewart, A. Whiting, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 3599-3602; b) D. F. O'Keefe, M. C. Dannock, S. M. Marcuccio, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 6679-6680; c) K.-C. Kong, C.-H. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 6313-6315.
- [163] H. Weissman, D. Milstein, *Chem. Comm.* **1999**, 1901-1902.
- [164] D. A. Alonso, C. Nájera, M. C. Pacheco, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 5588-5594.
- [165] C. W. K. Gstöttmayr, V. P. W. Böhm, E. Herdtweck, M. Grosche, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1421-1423.
- [166] C. Zhang, J. Huang, M. L. Trudell, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 3804-3805.
- [167] a) G. Y. Li, G. Zheng, A. F. Noonan, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 8677-8681; b) X. Bei, H. W. Turner, W. H. Weinberg, A. S. Guram, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 6797-6803; c) B. C. Hamann, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7369-7370; d) D. W. Old, J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9722-9723; e) A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 3586-3587.
- [168] G. A. Grasa, A. C. Hillier, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **2001**, 3, 1077-1080.
- [169] C. Mazet, L. H. Gade, *Organometallics* **2001**, 20, 4144-4146.

- [170] T. J. Colacot, E. S. Gore, A. Kuber, *Organometallics* **2002**, *21*, 3301-3304.
- [171] J. Yin, M. P. Rainka, X.-X. Zhang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1162-1163.
- [172] H. Behrens, *Private Mitteilung*, Münster, **2002**.
- [173] H. Behrens, *Dissertation*, Universität Münster, geplant **2003**.
- [174] L. Ulmer, H. G. Torres-Garcia, J. Mattay, H. Luftmann, *Eur. Mass Spectrom.* **2000**, *6*, 57-60.
- [175] G. M. Sheldrick, *Acta. Cryst. Sect. A* **1990**, *46*, 467-473.
- [176] G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**.
- [177] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, *276*, 307-326.
- [178] a) R. H. Blessing, *Acta. Cryst. Sect. A* **1995**, *51*, 33-37; b) R. H. Blessing, *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 421-426.
- [179] D. F. Kutepov, A. A. Potashnik, V. V. Sheluchenko, *J. Gen. Chem. USSR* **1963**, *33*, 572-573.
- [180] M. Yasumoto, K. Yanagiya, M. Kurabayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 2798-2803.
- [181] K. Dickoré, *Liebigs Ann. Chem.* **1964**, *671*, 135-146.
- [182] H. Behrens, *Diplomarbeit*, Universität Münster, **2000**.
- [183] O. Maier, *Dissertation*, Universität Münster, **1999**.