

INAUGURAL – DISSERTATION

zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von
Dipl. Chem. Irene C. T. Loos geb. Meyer
aus München

ausgeführt am Organisch-Chemischen Institut
der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
unter Betreuung von Prof. Dr. Bernd F. Straub

Tag der mündlichen Prüfung: 01. Februar 2013

Synthese von 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazolen und ihre Anwendung als Liganden

Gutachter: Prof. Dr. Bernd F. Straub

Prof. Dr. A. Stephen K. Hashmi

Eidesstattliche Versicherung

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum von 01. Dezember 2008 bis 03. Dezember 2012 am Organisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg unter der Anleitung von Prof. Dr. Bernd F. Straub durchgeführt.

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne die Verwendung unerlaubter Hilfsmittel angefertigt wurde.

Irene Loos (Matrikelnummer 2243414)

Heidelberg, 03. Dezember 2012

sine experientia nihil sufficienter sciri potest

Danksagung

Ich danke meinem Betreuer Prof. Dr. Bernd F. Straub für die herausfordernde und interessante Themenstellung, meine Finanzierung, einen modernen Arbeitsplatz und vor allem für die hervorragende Ausbildung, Betreuung und Unterstützung bei vielen wissenschaftlichen Fragen.

Dem Sonderforschungsbereich 623 danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Meinen Forschungspraktikanten Alexander Endres und Fabian Paulus sowie Julian Walther danke ich für die gute Zusammenarbeit und die eifrigen Bemühungen, meine Forschung zu unterstützen.

Meinen Kollegen im Arbeitskreis danke ich für die gute Atmosphäre, die lustigen Stunden im Kaffeezimmer und am Grill, sowie natürlich für ihre Hilfe und Unterstützung im Labor, aber auch für gute Ratschläge und Ideen für die Arbeit. Ich danke auch den Mitarbeitern in den verschiedenen analytischen Abteilungen der Universität Heidelberg für das Messen diverser Spektren und Analysen. Besonderen Dank gebührt Simone für das Korrekturlesen der Arbeit und Steffi für die nette Gesellschaft im Schreibzimmer und das immer offene Ohr.

Für ihre Unterstützung in jeder Lebenslage danke ich Christian, meinen Eltern und meinem Bruder.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|--------|---|-----|
| 1. | Abstract..... | 1 |
| 2. | Kurzzusammenfassung | 2 |
| 3. | Abkürzungsverzeichnis | 3 |
| 4. | Einleitung | 5 |
| 5. | Kenntnisstand | 6 |
| 5.1. | Olefinmetathese | 6 |
| 5.2. | Die [3+2]-Cycloaddition | 8 |
| 5.3. | Die Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition | 10 |
| 5.4. | Eigenschaften von 1,2,3-Triazolen | 14 |
| 5.4.1. | Historie von 1,2,3-Triazolen..... | 14 |
| 5.4.2. | 1,2,3-Triazole als Liganden | 17 |
| 6. | Theoretischer Teil | 26 |
| 6.1. | Zielsetzung der Doktorarbeit | 26 |
| 6.2. | Synthese zweier tridentater Liganden auf 1,2,3-Triazolbasis | 28 |
| 6.2.1. | Die Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin Cycloaddition zum 1,2,3-Triazol | 29 |
| 6.2.2. | Überführung der Alkohol-Funktion in eine Abgangsgruppe | 33 |
| 6.2.3. | Synthese der Komplexe..... | 49 |
| 6.3. | Synthese von 1-(<i>N,N</i> -Dimethylaminoethyl)-4-phenyl-1,2,3-triazol als Referenzsystem..... | 53 |
| 6.3.1. | Synthese von 1-(<i>N,N</i> -Dimethylaminoethyl)-4-phenyl-1,2,3-triazol | 53 |
| 6.3.2. | Synthese der Komplexe..... | 55 |
| 6.4. | Synthese der sterisch anspruchsvollen 1,2,3-Triazole | 60 |
| 6.4.1. | Synthese des <i>tert</i> -Butylacetyls | 60 |
| 6.4.2. | Synthese des 2,6-Diisopropylphenylazids | 62 |
| 6.4.3. | Synthese und Derivatisierung des 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-4-(<i>tert</i> -butyl)-1,2,3-triazols | 66 |
| 6.4.4. | Synthese des 4-(<i>tert</i> -Butyl)-1-(2,6-bis[bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]-4-methylbenzol)-1,2,3-triazols..... | 85 |
| 7. | Ausblick und Zusammenfassung | 91 |
| 8. | Experimenteller Teil | 97 |
| 8.1. | Allgemeines und Messmethoden..... | 97 |
| 8.2. | Synthese der tridentaten Liganden..... | 100 |
| 8.2.1. | Prop-2-in- <i>p</i> -toluolsulfonat (18)..... | 100 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 8.2.2. | Buta-2,3-diensäure (20)..... | 101 |
| 8.2.3. | 1-[2-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)ethyl]-4-hydroxymethyl-1,2,3-triazoliumsalz. | 102 |
| 8.2.4. | 1-[2-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)ethylen]-4-cyanomethyl-1,2,3-triazol (5)..... | 106 |
| 8.2.5. | Kalium-1-[2-(<i>N,N</i> -dimethylamino)ethyl]- 1,2,3-triazol-4-acetat (6a) | 107 |
| 8.2.6. | 1-[2-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)ethyl]-sulfonsäuremethylester-1,2,3-triazol (4) | 108 |
| 8.2.7. | 1-[2-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)ethyl]-4-(3,5- dinitrobenzoesäure)methylester-1,2,3-triazol (13) | 111 |
| 8.2.8. | Tetraphenylphosphonium[(1-(2-(<i>N,N</i> -dimethylamino)ethyl)-1,2,3- triazolyl)-4-methylsulfonat] (7a)..... | 112 |
| 8.2.9. | 1-[2-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)ethyl]-4-phenyl-1,2,3-triazol (25) | 114 |
| 8.2.10. | [Chlorido-(<i>p</i> -cymol)-1-[2-(<i>N,N</i> -dimethylamino)ethyl]-4-phenyl-1,2,3- triazol-ruthenium(II)]hexafluorophosphat (27) | 116 |
| 8.2.11. | 1-[2-(<i>N,N</i> -dimethylamino)ethyl]-4-phenyl-1,2,3-triazol- palladium(II)acetat (28)..... | 118 |
| 8.3. | Sterisch anspruchsvoller Ligand..... | 120 |
| 8.3.1. | 1,2-Dibrom-3,3-dimethylbutan (30)..... | 120 |
| 8.3.2. | 3,3-Dimethyl-1-butin (31)..... | 121 |
| 8.3.3. | Kupfer-3,3-dimethyl-1-acetylid (39) | 122 |
| 8.3.4. | 1-Azido-2,6-diisopropylbenzol (33) | 123 |
| 8.3.5. | 2,6-Bis[bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]-4-methylanilin (50)..... | 124 |
| 8.3.6. | 1-Azido-2,6-bis[bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]-4-methylbenzol (51)..... | 126 |
| 8.3.7. | 4-(<i>tert</i> -Butyl)-1-(2,6-diisopropylphenyl)-1,2,3-triazol (36)..... | 127 |
| 8.3.8. | 4-(<i>tert</i> -Butyl)-1-{2,6-bis[bis(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyl]-4- methylbenzol)-1,2,3-triazol (52) | 129 |
| 8.3.9. | 4-(<i>tert</i> -Butyl)-1-(2,6-diisopropylphenyl)-5-iodo-1,2,3-triazol (37)..... | 131 |
| 8.3.10. | 4-(<i>tert</i> -Butyl)-1-(2,6-diisopropylphenyl)-5-(trimethylsilyl)-1,2,3-triazol (38) | 133 |
| 8.3.11. | 4-(<i>tert</i> -Butyl)-1-(2,6-diisopropylphenyl)-5-magnesiumchlorido-1,2,3- triazol (42)..... | 134 |
| 8.3.12. | Kupfer(I)-4-(<i>tert</i> -butyl)-1-(2,6-diisopropylphenyl)-1,2,3-triazolid (40) | 135 |
| 8.3.13. | (1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden)-kupfer(I)-4-(<i>tert</i> -butyl)-1-(2,6- diisopropylphenyl)-1,2,3-triazolid (44)..... | 137 |
| 8.3.14. | Gold(I)-4-(<i>tert</i> -butyl)-1-(2,6-diisopropylphenyl)-1,2,3-triazolid (38) | 138 |

| | |
|---|-----|
| 8.3.15. [4-(<i>tert</i> -Butyl)-1-(2,6-diisopropylphenyl)-1,2,3-triazolid]-trichlorido- gold(III)säure (46) | 140 |
| 8.3.16. Bis[4-(<i>tert</i> -butyl)-1-(2,6-diisopropylphenyl)-1,2,3-triazol]- palladium(II)chlorid (47) | 142 |
| 8.4. Einkristallröntgenstrukturanalysen..... | 144 |
| 8.4.1. 4-(<i>tert</i> -Butyl)-1-(2,6-diisopropylphenyl)-1,2,3-triazol (36)..... | 144 |
| 8.4.2. 4-(<i>tert</i> -Butyl)-1-(2,6-diisopropylphenyl)-5-iodo-1,2,3-triazol (37)..... | 145 |
| 8.4.3. 4-(<i>tert</i> -Butyl)-1-(2,6-diisopropylphenyl)-5-(trimethylsilyl)-1,2,3-triazol (38) | 146 |
| 8.4.4. 4-(<i>tert</i> -Butyl)-3-H-1-(2,6-diisopropylphenyl)-1,2,3-triazolylden- gold(III)chlorid (46a)..... | 147 |
| 8.4.5. 1-(2-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)ethyl)-4-hydroxymethyl-1,2,3-triazol- dihydrochlorid (14) | 148 |
| 8.4.6. 1-(2-(<i>N,N</i> -Dimethylamino)ethyl)-4-phenyl-1,2,3-triazol (25)..... | 149 |
| 8.4.7. Tripyridinkupfer(I)bromid..... | 150 |
| 9. Literatur..... | 151 |

Betreute Studierende:

- Fabian Paulus, Forschungspraktikum, Oktober 2009
- Alexander Endres, Forschungspraktikum, November-Dezember 2010
- Julian Walther, Bachelorarbeit, März-April 2011

1. Abstract

In this thesis the synthesis of 1,4-disubstituted 1,2,3-triazoles and their application as ligands for transition metals is presented. These substrates offer different binding modes: they are able to form coordinate bonds with the nitrogen atoms of the heterocycle, the C5-carbon can be deprotonated and act as an anionic ligand or further donor functions can be incorporated in the substituents in 1- and 4-position of the 1,2,3-triazole.

On the one hand, there were two 1,2,3-triazoles obtained by using a linear synthesis starting with a Copper(I)-catalyzed azide-alkyne cycloaddition. They both feature an amine function in their substituents, one of them additionally possesses a carboxyl group, the other a sulfonate group. These molecules were reacted with ruthenium precursors to give evidence for the generation of two complexes, in which the ruthenium is bonded by the C5-carbon, the amine and the acid function and the triazoles act as tridentate ligands. Furthermore there was a reference system created for these molecules. This substrate incorporates an amine function on the N1-nitrogen but bears no substituents with further donor functionalities. With this ligand complexes were obtained with ruthenium and palladium, in which the metal centers are coordinated by the nitrogen of the amine function and the N2-nitrogen of the heterocycle.

On the other hand two 1,2,3-triazoles were synthesized, which have a large steric demand due to their substituents. One of them was deprotonated in C5-position. In this way, the iodo- and the trimethylsilyl derivatives were obtained. The former one was converted into a grignard reagent which reacts to mono- and trivalent coinage metal complexes by using copper and gold salts.

2. Kurzzusammenfassung

In der hier vorliegenden Arbeit wird die Synthese von 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazolen und ihre Anwendung als Liganden für Übergangsmetalle vorgestellt. Diese Substrate bieten verschiedene Koordinationsmöglichkeiten, sie können koordinative Bindungen über die Stickstoffatome des Heterocyclus ausbilden, der C5-Kohlenstoff im 1,2,3-Triazol kann deprotoniert werden und als anionischer Ligand fungieren oder es können Donorfunktionen in den Substituenten in 1- und 4-Stellung des 1,2,3-Triazols eingebaut werden.

Zum einen wurden in einer linearen Synthese beginnend mit einer Kupfer(I)-katalysierten Azid-Alkin Cycloaddition zwei 1,2,3-Triazole hergestellt, die einerseits eine Aminfunktion und andererseits eine Carboxylat- bzw. Sulfonatgruppe an den Substituenten aufweisen. Diese Moleküle wurden mit einem Rutheniumvorläuferkomplex umgesetzt und es wurden Hinweise auf die Bildung zweier Komplexe erhalten, in denen das Ruthenium an den C5-Kohlenstoff, die Amin- und die Säurefunktion gebunden ist und die synthetisierten Triazole so als tridentate Liganden agieren. Des Weiteren wurde als Referenzsystem zur Untersuchung der eben genannten Substrate ein 1,2,3-Triazol synthetisiert, das lediglich am N1-Stickstoff mit einer Aminfunktion versehen ist, in 4-Stellung jedoch keinen Substituenten mit Donorfunktion trägt. Mit diesem Liganden wurden nach Umsetzung mit Ruthenium und Palladium Komplexe erhalten, in denen die Metalle durch den Stickstoff der Aminfunktion und den N2-Stickstoff des Heterocyclus koordiniert werden.

Zum anderen wurden zwei 1,2,3-Triazole synthetisiert, die aufgrund ihrer Substituenten einen großen räumlichen Anspruch besitzen. Eines konnte in C5-Stellung deprotoniert werden. Auf diese Weise wurden das Iod- und das Trimethylsilylderivat erhalten. Ersteres konnte in eine Grignardverbindung überführt werden; diese reagiert mit Kupfer- und Goldsalzen zu ein- und dreiwertigen Münzmetallkomplexen.

3. Abkürzungsverzeichnis

| | |
|-------------------|---|
| A | Anion |
| abs | absolut |
| Ad | Adamantylrest |
| Äq | Äquivalent |
| Ar | Aryl |
| CuAAC | Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition |
| Cy | Cyclohexyl |
| Cymol | <i>p</i> -Isopropyltoluol |
| BN | Benzonitril |
| Bu | Butylrest |
| δ | chemische Verschiebung |
| DCM | Dichlormethan |
| DEPT | Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer |
| DIPEA | Diisopropylethylamin |
| DMSO | Dimethylsulfoxid |
| dest | destilliert |
| EI | Electron Impact |
| ESI | Electrospray Ionisation |
| et al. | und andere |
| Et ₂ O | Diethylether |
| FAB | Fast Atom Bombardement |
| h | Stunde |
| HR | High Resolution |
| IMes | 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden |
| IR | Infrarot |
| ICy | 1,3-Dicyclohexylimidazol-2-yliden |
| <i>J</i> | Kopplungskonstante |
| K | Kation |
| L | Ligand |
| LM | Lösemittel |
| M | Molekülion |
| Me | Methyl |

| | |
|--------|---|
| Mes | Mesityl (2,4,6-Trimethylphenyl) |
| Ms | Mesyl (Methansulfonyl) |
| MS | Massenspektrometrie |
| m/z | Masse/Ladung |
| NBS | <i>N</i> -Bromsuccinimid |
| NHC | <i>N</i> -heterocyclisches Carben |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance (Kernspinresonanz) |
| OTf | Triflat (Trifluormethansulfonat, CF ₃ SO ₃ ⁻) |
| PEPPSI | Pyridine-enhanced Precatalyst Preparation Stabilization and Initiation |
| Pr | Propyl |
| R | Rest |
| RT | Raumtemperatur |
| Sdp | Siedepunkt |
| SIPr | 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolin-2-yliden |
| THF | Tetrahydrofuran |
| TMEDA | Tetramethylethylendiamin |
| To | Tolyl |
| Ts | Tosyl (<i>p</i> -Toluolsulfonyl) |

Anmerkung: In der vorliegenden Arbeit werden Dezimalzahlen mit einem Punkt unterteilt, zum Beispiel 1.32 entspricht 1,32.

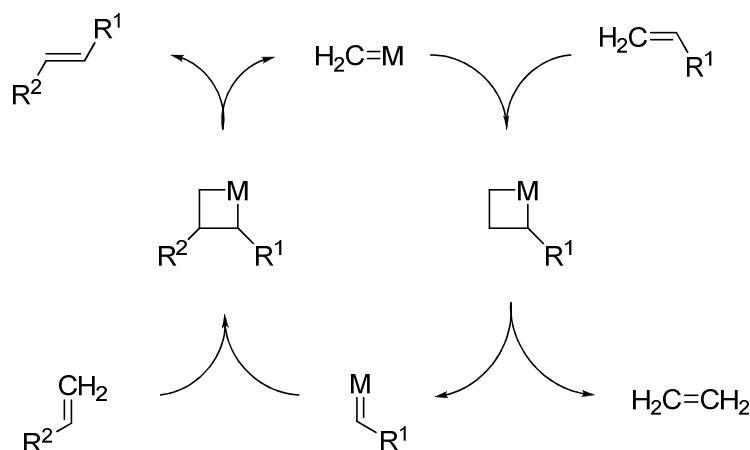
4. Einleitung

Bei der Katalyse handelt es sich um eines der zentralen Forschungsfelder der Chemie; das liegt unter anderem daran, dass ein Großteil der Produkte, die in der chemischen Industrie hergestellt werden, mit Hilfe katalytischer Prozesse synthetisiert werden. Generell lassen sich Katalysatoren in zwei Arten unterscheiden, in die homogene, bei denen sich Katalysator und Substrat in der gleichen Phase befinden, und in die heterogene, bei getrennten Phasen. Beide Arten weisen gewisse Vorteile auf. Heterogene Katalysatoren lassen sich leicht von den Produkten abtrennen und gegebenenfalls wiederverwenden, deswegen gibt es hier auch bereits viele etablierte Verfahren, wie zum Beispiel die Haber-Bosch-Verfahren zur Ammoniaksynthese. Dagegen zeichnen sich homogene Katalysatoren dadurch aus, dass die eingesetzten Katalysatormoleküle, von denen jedes katalytische Aktivität aufweist, identische und genau definierte Eigenschaften und Strukturen besitzen. Dadurch wird, im Gegensatz zu den inhomogenen Katalysatoren, eine höhere Selektivität ermöglicht. Von Nachteil ist bei ihnen aber, dass die Abtrennung von den Reaktionsprodukten schwieriger ist. Jedoch ist die homogene Katalyse, relativ gesehen, ein junges Forschungsgebiet, dessen volles Potential noch nicht ausgeschöpft ist. So wird gerade auf dem Gebiet des Ligandendesign intensiv geforscht, da der Ligand in der Homogenkatalyse eine besondere Rolle spielt. Auf der einen Seite soll er das Metall stabilisieren und es im gewünschten Oxidationszustand in Lösung halten, auf der anderen Seite hat er durch seinen räumlichen Aufbau und seine elektronischen Eigenschaften einen entscheidenden Einfluss auf die Struktur und somit auch auf die Reaktivität des Metallzentrums. Ein guter homogener Katalysator zeichnet sich meist aus durch das richtige Verhältnis von Stabilität zu Reaktivität. In den letzten Jahren wurden vermehrt Liganden auf Basis von 1,2,3-Triazolen synthetisiert und in Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen eingesetzt. Damit wurde ein neues, hochinteressantes Forschungsfeld eröffnet.

5. Kenntnisstand

5.1. Olefinmetathese

Das Wort Metathese kommt aus dem Griechischen und bedeutet in etwa „Positionswechsel“. In der Chemie bedeutet es den Austausch zweier Gruppen, im speziellen bei der Olefinmetathese den Austausch von Alkyldeneinheiten zweier Olefine. Erstmals wurde dieses Phänomen von einer Forschergruppe bei *Du Pont* entdeckt, die bei der Polymerisation von Norbornen unter Verwendung eines Titankatalysators ein unerwartetes Nebenprodukt registrierten.^[1] Ein paar Jahre später beobachtete auch Natta die Bildung einer unerwarteten Spezies bei der Polymerisation von Cyclopenten in Gegenwart von Wolfram- und Molybdänhalogeniden.^[2] Als diese neue Reaktion schließlich auch noch industrielle Anwendung bei *Phillips* fand, bekam sie auch in der Forschung vermehrt Aufmerksamkeit.^[3] Für den Mechanismus gab es anfänglich verschiedene Vorschläge, die auf einem paarweisen Austausch der Alkeneinheiten beruhten.^[4] 1971 wurde dann von Chauvin ein Mechanismus postuliert, in dem stattdessen als Intermediat ein Metallacyclobutan und als aktive Katalysatorspezies ein Metallcarbenkomplex auftaucht.^[5] Solche Metallcarbenkomplexe waren erstmals von E.O. Fischer anfang der 1960er Jahre synthetisiert worden.^[6] In dem vorgeschlagenen Katalysezyklus reagiert dieser Metallkomplex zuerst mit einem Alken und Bildung des Metallacyclobutan, das anschließend wieder zu einem Metallcarbenkomplex und einem Alken zerfällt (Schema 1); der dabei auf das Metall übertragene Carbenrest kann nun erneut mit einem weiteren Alken reagieren. Mit diesem Mechanismus konnten nun auch Reaktionen erklärt werden, die mithilfe der vorherigen Reaktionsmechanismen nicht plausibel erschienen. In den folgenden Jahren wurde durch mehrere Arbeiten, u.a. von Katz, Schrock, Grubbs und Casey, der von Chauvin postulierte Mechanismus auch experimentell bestätigt.^[7] Durch diese Erkenntnisse konnten auch bessere Katalysatoren hergestellt werden. Ein bahnbrechender Schritt war die Synthese von Wolfram- und Molybdänalkylidenkomplexen durch Schrock et al., die bis heute zu den aktivsten Katalysatoren der Olefinmetathese zählen.^[8]



Schema 1: Mechanismus der Olefinmetathese nach Chauvin.^[5a]

Einzigster Nachteil dieser Katalysatoren ist ihre Empfindlichkeit gegenüber Luft und Feuchtigkeit. Deswegen war es ein weiterer Meilenstein als Grubbs et al. Rutheniumkomplexe entwickelten, die auch in protischen Medien als Katalysatoren aktiv waren.^[9]

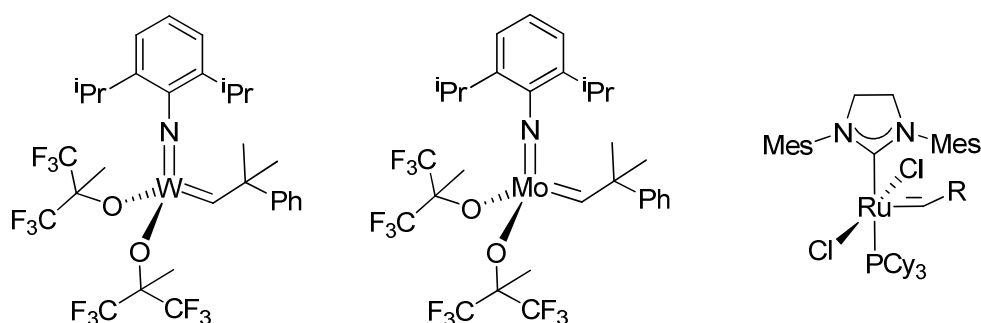


Abbildung 1: Aktive Katalysatoren in der Olefinmetathese von Schrock (links und mitte) und Grubbs (rechts).^[8, 9c]

Nachdem nun aktive Katalysatoren gefunden worden waren, blieb als einziges Problem die nicht vorhandene Selektivität. So erhält man, wenn man Z- oder E-Alkene einsetzt, als Produkt ein Gemisch aus Z- und E-Form. Will man selektiv nur ein Regioisomer erhalten, so kann man dies erreichen, indem zum Beispiel das gewünschte Produkt schwerlöslich ist oder stabiler als die Edukte, und somit nicht mehr in den Reaktionscyclus eintritt. Bei letzterem Weg entsteht schließlich das energetisch günstigere Olefin, also die E-Form. Deswegen ist es von großem Interesse, auch selektiv die Z-Form zu synthetisieren.^[10] In Bezug auf Homokupplungsreaktionen wurden von Schrock und Hoveyda ein Wolframkatalysator entwickelt, der mit einer

Selektivität größer 99% die Z-Form produziert.^[11] Wenig später entwickelten sie einen Molybdänkomplex, der auch bei Kreuzmetathesereaktionen selektiv die Reaktion zum Z-Produkt katalysiert.^[12]

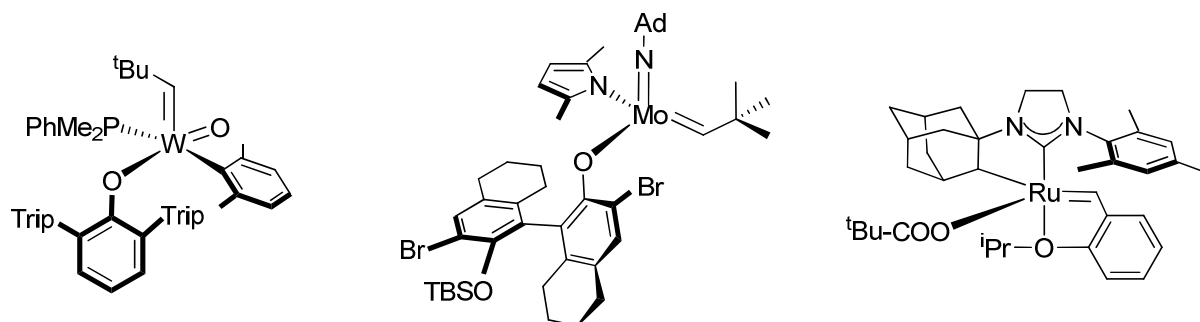


Abbildung 2: Von Schrock und Hoveyda (links und mitte) bzw. Grubbs (rechts) synthetisierte Metallkomplexe, die eingesetzt als Katalysatoren in der Olefinmetathese selektiv das Z-Isomer bilden.^[11a, 12a, 13]

Auch Grubbs veröffentlichte einen auf Ruthenium basierenden Z-selektiven Katalysator, der sowohl in der Homo- wie auch in der Kreuzkupplung hervorragende Ergebnisse erzielt.^[13]

5.2. Die [3+2]-Cycloaddition

Bei der [3+2]-Cycloaddition reagiert ein Dipolarophil mit einer 1,3-dipolaren Verbindung in einer konzertierten, pericyclischen Reaktion zu einem 5-gliedrigen Heterocycclus. Hierunter fallen eine Reihe an Reaktionen, die erstmals von Huisgen zusammengefasst wurden und deswegen auch als Huisgen-Cycloaddition bezeichnet werden.^[14] Als Dipolarophile werden Alkine, Alkene, aber auch mehrbindige Gruppen, die Heteroatome enthalten, wie zum Beispiel Nitrile oder Carbonyle, eingesetzt. Bei den 1,3-dipolaren Verbindungen handelt es sich um Substanzen, die mindestens ein Heteroatom besitzen und die mit mindestens einer mesomeren Grenzstruktur beschrieben werden können, die zwei Ladungen, also einen Dipol, enthält; Beispiele hierfür sind Diazoalkane, Nitriloxide, Azide (Abbildung 3).

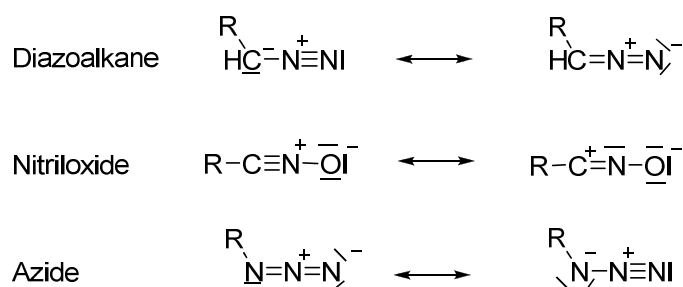
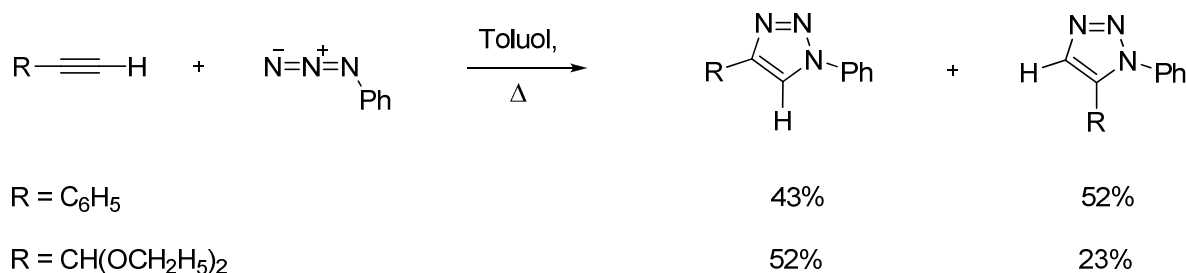


Abbildung 3: 1,3-dipolare Verbindungen mit mesomeren Grenzstrukturen.

Die Reaktion von Organoaziden mit Alkinen ist seit über 100 Jahren bekannt, bereits 1983 untersuchte A. Michael die Synthese von 1-Phenyl-1,2,3-triazolen aus Phenylazid und Acetylderivaten.^[15] Ein Problem hierbei, weswegen der Reaktion nicht in größerem Maße Aufmerksamkeit geschenkt wurde, ist, dass bei dieser thermischen Reaktion immer ein Gemisch aus Regioisomeren entsteht, sobald unsymmetrische Alkine eingesetzt werden.^[16] Allein durch Variation der Reste kann man die Bildung eines Regioisomers begünstigen. Ging man früher immer von einem konzertierten Mechanismus der Reaktion aus, so ist nach neueren quantenmechanischen Rechnungen auch ein diradikalischer Mechanismus möglich.^[17]



Schema 2: Unterschiedliche prozentuale Bildung der verschiedenen Regioisomere bei der Huisgen-Cycloaddition, abhängig vom Rest R.^[16]

Ein weiteres Problem sind die zur Überwindung der Aktivierungsenergie nötigen, teilweise recht hohen Reaktionstemperaturen, die zusätzlich das Anwendungsgebiet der Reaktion einschränken. Deswegen wurde erst der Metall-katalysierten Variante der Reaktion, der Kupfer(I)-katalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC), bei der lediglich das 1,4-disubstituierte 1,2,3-Triazol gebildet wird, mehr Beachtung geschenkt.

5.3. Die Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition

1984 versuchte L'Abbé Propargylazid aus Lithiumazid und dem entsprechenden Tosylat in Gegenwart von Kupfer(I)chlorid herzustellen.^[18] Dabei erhielt er als Nebenprodukt ein alkylsubstituiertes 1,2,3-Triazol in geringer Ausbeute, verfolgte diesen Reaktionspfad jedoch nicht weiter. Erst 2002 wurde die Kupfer(I)-katalysierte Variante der Huisgen-Cycloaddition unabhängig voneinander von Meldal et al. und Fokin und Sharpless entdeckt.^[19] Diese Reaktion läuft bereits bei Raumtemperatur ab, ist tolerant gegenüber funktionellen Gruppen und liefert selektiv das 1,4-disubstituierte 1,2,3-Triazol in guten Ausbeuten mit wenig bis keinem Nebenprodukt; trotz der Verwendung von Kupfer(I)salzen als aktiver Katalysator toleriert die Reaktion Luft und Wasser.^[20] Mit diesen Eigenschaften passte die CuAAC gut in das 2001 von Sharpless entwickelte Konzept der „Klick“-Chemie.^[21] In diesem wird gefordert, maßgeschneiderte Moleküle schnell und einfach aus kleineren Einheiten zu synthetisieren. Diese Reaktionen sollen möglichst eine Reihe an Bedingungen erfüllen, es soll sich um modulare Synthesen mit guter Ausbeute handeln, mit wenig und wenn, gut abtrennbaren Nebenprodukten, Synthesen, die unter einfachen Reaktionsbedingungen aus leicht verfügbaren und billigen Produkten stereospezifisch in Lösungsmitteln, die eine leichte Abtrennbarkeit des Produkts ermöglichen, bevorzugt Wasser, ablaufen. Zudem wird von der Reaktion eine hohe Atomökonomie gefordert, die Produkte sollen möglichst durch Kristallisation oder Destillation gereinigt werden können und es soll eine hohe Antriebskraft vorhanden sein, die eine kurze Reaktionszeit gewährleistet. Zu Reaktionen, die zur Klick-Chemie zählen, gehören etwa die nucleophile Substitution oder eben Cycloadditionsreaktionen, wobei die CuAAC als Aushängeschild gilt und oft als die Klick-Reaktion bezeichnet wird. Aufgrund der verschiedenen Vorzüge, die sie bietet, findet sie zahlreiche Anwendung, angefangen bei Materialien und Oberflächen bis hin zu Medikamentenentwicklung.^[22] Die CuAAC ist eine Reaktion, die eine große Vielfalt bezüglich Katalysatoren, Lösemittel und Substraten aufweist; so wird sie nicht merklich durch sterische oder elektronische Faktoren beeinflusst und toleriert eine Vielzahl an funktionellen Gruppen. Als katalytisch aktive Spezies fungiert das Kupfer(I)kation; dieses kann durch verschiedenste Liganden, wie Phosphine oder NHCs, stabilisiert sein, muss es aber nicht. Da Kupfer(I)salze oxidationsempfindlich sind, kann die Reaktion entweder unter Aus-

schluss von Sauerstoff durchgeführt werden oder es können Kupfer(II)salze mit einem Reduktionsmittel, wie zum Beispiel Ascorbinsäure, unter Luftatmosphäre eingesetzt werden. Letztere Methode ist aufgrund der Handhabbarkeit die gebräuchlichere. Es gibt aber auch die Möglichkeit, als Präkatalysatoren Kupfer(0)-Spezies,^[23] Kupfer-Nanopartikel^[24] oder immobilisierte Kupfer(I)katalysatoren^[25] einzusetzen. Als Lösemittel werden meist Gemische aus Wasser/Alkohol (z.B. *tert*-Butanol, Ethanol) verwendet, es kann aber auch eine Reihe an organischen Lösemitteln, wie Aceton, Dichlormethan etc. eingesetzt werden; hierbei muss jedoch noch eine Base, wie zum Beispiel Triethylamin, zugesetzt werden. Normalerweise wird die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt, zur Beschleunigung kann sie aber auch mikrowellenunterstützt oder unter Heizen durchgeführt werden.^[26]

Nachdem seit ihrer Entdeckung 2002 viel am Mechanismus der Kupfer(I)-katalysierten Alkin-Azid Cycloaddition geforscht wurde, gibt es eine Vielzahl an Erkenntnissen, aber trotzdem immer noch einige ungesicherte Details. Man geht von einer nicht-konzertierten Reaktion aus, da nach DFT-Rechnungen von Sharpless und Fokin diese gegenüber einer konzertierten Reaktion thermodynamisch begünstigt ist.^[27] Zudem würde diese nicht die hohe 1,4-Selektivität erklären. Außerdem wurden kinetische Untersuchungen durchgeführt, aus denen man schließen kann, dass unter Reaktionsbedingungen, bei denen Kupfer(I)ionen im Überschuss vorhanden sind, die Geschwindigkeit der Reaktion unabhängig von der Kupferkonzentration ist. Werden jedoch nur katalytische Mengen an Kupfer eingesetzt, so erhält man ein Geschwindigkeitsgesetz für die Reaktion, das zweiter Ordnung bezüglich der Metallkonzentration ist. Deswegen wird vermutet, dass zwei Kupfer(I)zentren am Katalysezyklus teilnehmen.^[28] Diese Vermutung erscheint auch nicht sonderlich abwegig, bedenkt man, dass Kupfer(I)acetylide bevorzugt in mehrkerniger Form mit verbrückenden μ -Acetylid-Liganden vorliegen (Abbildung 4).^[29]

Auch im Arbeitskreis durchgeführte quantenmechanische Rechnungen, für die als Modellsystem die Reaktion von Methylazid mit einem Kupfer(I)acetylid in Gegenwart von Phenanthrolin verwendet worden war, weisen auf einen Katalysezyklus unter Beteiligung zweier Kupfer(I)zentren hin.^[30]

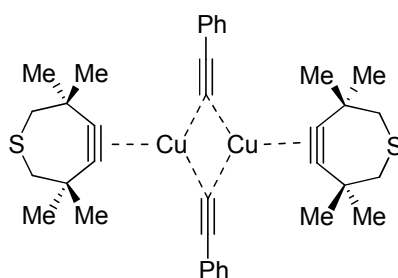
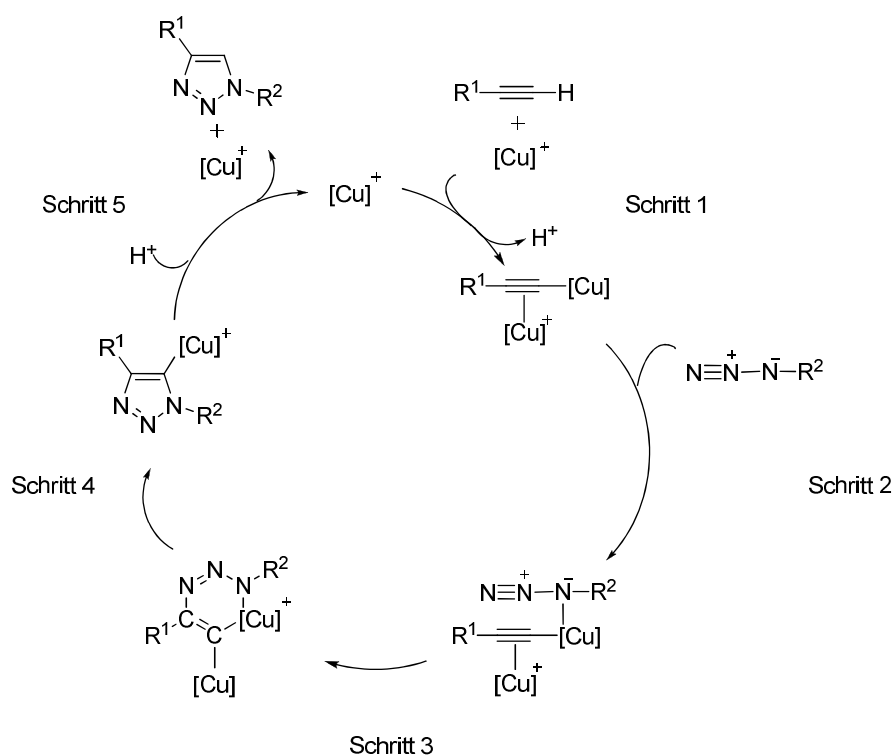


Abbildung 4: Ein von Olbrich et al. synthetisierter dinuklearer Kupfer(I)komplex mit verbückenden μ -Acetylid-Liganden.^[29]

Aufgrund dieser Berechnungen und den oben erwähnten kinetischen Studien wurde ein Katalysecyclus der CuAAC postuliert (Schema 3). Dieser beginnt damit, dass sich ein Kupfer(I)ion über das π -System der Dreifachbindung an ein vorher gebildetes Kupfer(I)acetylid koordiniert (Schritt 1). Im zweiten Schritt bindet ein organisches Azid über das dem Kohlenstoff benachbarte Stickstoffatom an das Metall des Kupfer(I)acetylids. Anschließend wird ein sechsgliedriger Übergangszustand gebildet, bei dem ein Kupfer im Ring integriert ist, das andere weiterhin über das π -System koordiniert ist (Schritt 3).



Schema 3: Postulierter Mechanismus der Kupfer(I)-katalysierten Azid-Alkin Cycloaddition, gestützt auf, von B. F. Straub durchgeführten, quantenmechanischen Rechnungen.^[31]

Zusätzlich zur C-N-Bindungsknüpfung zwischen dem terminalen Azidstickstoff und dem terminalen Acetylenkohlenstoff wird formal das Kupfer(I) zu einem Kupfer(III) oxidiert. Im nächsten Schritt verkleinert sich der Ring auf einen fünfgliedrigen Cyclus, es bildet sich ein Kupfer(I)triazolid (Schritt 4). Nach anschließender Protonierung wird das 1,4-disubstituierte 1,2,3-Triazol gebildet und der Kupfer(I)katalysator zurückerhalten (Schritt 5). Welcher dieser Schritte der geschwindigkeitsbestimmende ist, wurde bisher noch nicht geklärt; Bei einem hohen pH-Wert könnte zum Beispiel die abschließende Protonierung der Flaschenhals der Reaktion sein.

Das entscheidende Novum in diesem Katalysezyklus ist die Bildung des ungespannten, sechsgliedrigen Cupracyclus. In einem früheren, von Sharpless postulierten Reaktionszyklus, kam an dieser Stelle ein Metallacyclus, der aufgrund der Stabilisierung durch nur ein Kupfer(I)ion hochgespannt ist, da er einen hoch abgewinkelten (131°) sp-hybridisierten Kohlenstoff enthält (Abbildung 5).^[27]

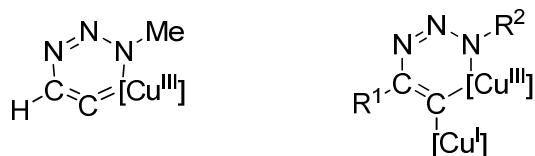


Abbildung 5: Vergleich der postulierten Intermediate des Katalysezyklus der CuAAC: Gespannter Metallacyclus (links) versus ungespanntem μ -Alkenyliden-Dikupferkomplex (rechts).

Als experimentellen Beleg für den postulierten Mechanismus konnte in der Arbeitsgruppe ein Kupfer(I)triazolid als Intermediat aus der CuAAC isoliert werden.^[32] Dafür wurde statt einem Acetylen ein, mit einem NHC stabilisierter Kupfer(I)acetylidkomplex unter aprotischen Bedingungen eingesetzt; nach Reaktion mit einem Organoazid konnte der Kupfer(I)triazolidkomplex isoliert werden. Dieses Ergebnis stimmt auch damit überein, dass es sich bei NHC-Kupfer(I)komplexen um sehr potente Katalysatoren für die CuAAC handelt. Sehr gute Ergebnisse werden mit einem von Nolan et al. entwickelten System erzielt, bei dem zwei NHC-Liganden an das Kupfer(I)ion gebunden sind; dadurch kann man schwach koordinierende Anionen als Gegenion einsetzen (Abbildung 6).^[33] Eines der NHC-Fragmente, das vom Kupfer

abgespalten werden muss, um eine Koordinationsstelle freizumachen, agiert wahrscheinlich als Base und hilft so bei der Deprotonierung des Acetylens.

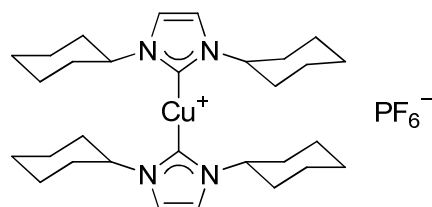


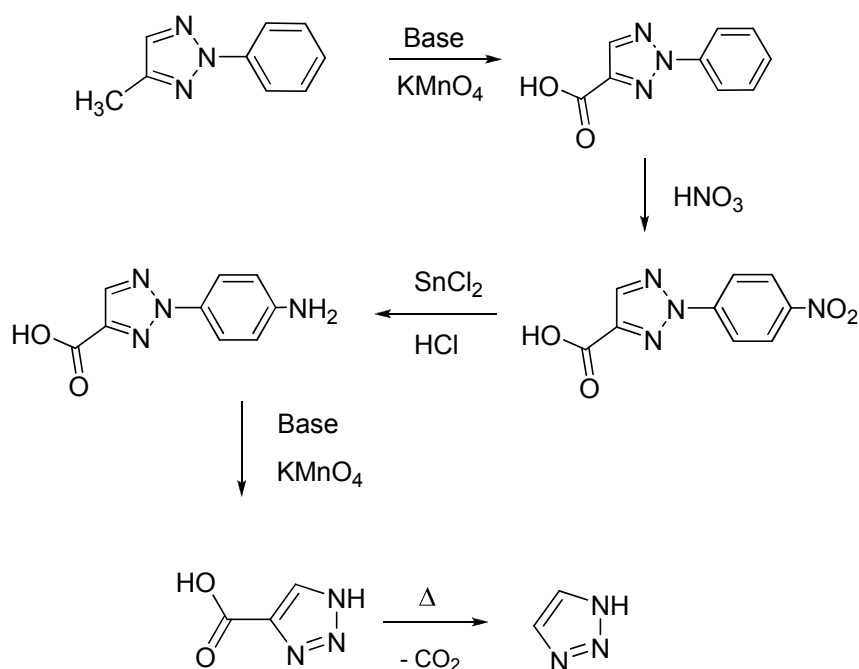
Abbildung 6: Von Nolan et al. synthetisierter, in der CuAAC sehr aktiver Bis-NHC-Kupfer(I)komplex.

Zudem wirkt sich auch das Fehlen von Halogeniden positiv auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus, da sich ansonsten schwer lösliche Cluster aus NHC-Kupfer(I)komplexen und Halogenidionen bilden können.

5.4. Eigenschaften von 1,2,3-Triazolen

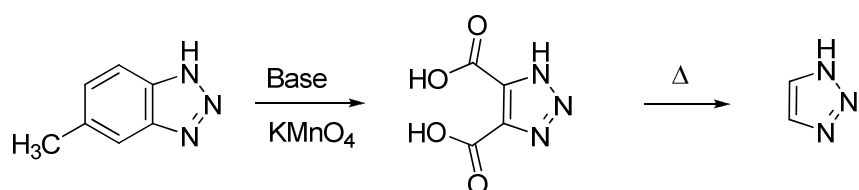
5.4.1. Historie von 1,2,3-Triazolen

Hans von Pechmann war 1888 der erste, der monocyclische 1,2,3-Triazole erfolgreich synthetisierte, davor waren lediglich Benzotriazole bekannt. Bei seinen Studien über Osotetrazone stieß er auf die neuartige Verbindung und machte bereits einen korrekten Strukturvorschlag.^[1] Er nannte die Substanzklasse Osotriazole, eine Bezeichnung, die auch heute noch für bestimmte 2-substituierte 1,2,3-Triazolderivate verwendet wird.^[34] Nachdem er erkannt hatte, dass er einen neuartigen Grundkörper entdeckt hatte, wollte er die Grundsubstanz, das 1*H*-1,2,3-Triazol, synthetisieren. Dies gelang ihm ausgehend vom 2-Phenyl-4-methyl-1,2,3-triazol (Schema 4).



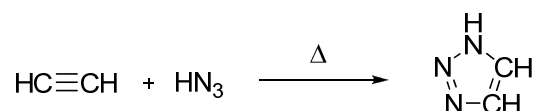
Schema 4: Von Pechmanns Synthese des 1H-1,2,3-Triazols.

Erst später zeigte Bladin, dass diese Grundstruktur auch in Benzotriazolen vorhanden war, indem es ihm gelang, vom 5-Methylbenzotriazol den annellierten Benzolring durch Oxidation zu entfernen und so ebenfalls das 1H-1,2,3-Triazol erhielt (Schema 5). Nach einem Vergleich mit den Daten von von Pechmann wurde es als die gleiche Substanz identifiziert.^[35]



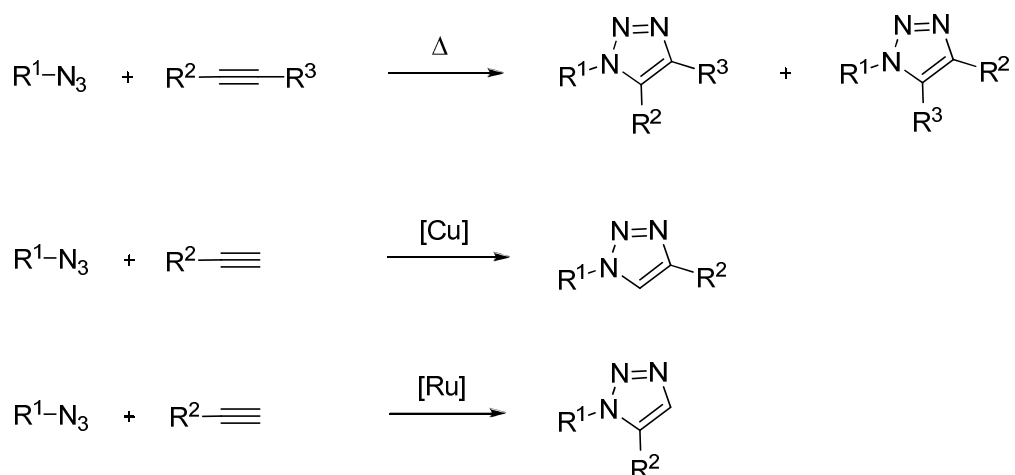
Schema 5: Bladins Synthese des 1H-1,2,3-Triazols, ausgehend von 5-Methylbenzotriazol.

Danach kamen verschiedene Synthesewege zu 1,2,3-Triazolen auf, die sich allein in ihrer Komplexität unterscheiden. Als ein möglicher Reaktionsweg sticht der von Dimroth und Fester heraus, die herausfanden, dass sich 1,2,3-Triazole aus Acetylen und Stickstoffwasserstoffsäure bzw. organischen Aziden synthetisieren lassen (Schema 6).^[36]



Schema 6: Synthese des 1H-1,2,3-Triazols aus Acetylen und Stickstoffwasserstoffsäure nach Dimroth und Fester.

Das Bemerkenswerte an dieser Reaktion ist, dass, im Gegensatz zu den anderen Synthesen zu 1,2,3-Triazolderivaten, der Heterocyclus neu aufgebaut wird. Trotz der Einfachheit dieser Synthese bekam sie erst in den 1950er Jahren mehr Bedeutung als Huisgen das Konzept der [3+2]-Cycloaddition entwickelte.^[37] In den Jahren danach wurde die Huisgen-Cycloaddition zum Aufbau von 1,2,3-Triazolen populär und es wurden eine Vielzahl an Derivaten synthetisiert; der einzige Schönheitsfehler war die fehlende Regioselektivität beim Verwenden unsymmetrischer Alkine als Edukte. Dieses Problem wurde erst durch die Metall-katalysierten Varianten dieser Reaktion gelöst. Erhält man bei der klassischen, unkatalysierten [3+2]-Cycloaddition meist ein 50:50 Gemisch des 1,4- und des 1,5-substituierten Triazols, so wird unter Verwendung von Kupfer(I) als Katalysator ausschließlich das 1,4-substituierte, bei Verwendung von Ruthenium als Katalysator nur das 1,5-substituierte Derivat erhalten (Schema 7).^[38]



Schema 7: Gegenüberstellung der Huisgen-Cycloaddition (oben) mit Produktgemisch, der Kupfer(I)-katalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition (mitte) mit Bildung des 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazols und der Ruthenium-katalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition (unten) mit Bildung des 1,5-disubstituierten 1,2,3-Triazols.

Letztere Methode wurde durch Forschung von Fokin et al. entwickelt, sie ist bisher jedoch noch nicht weit verbreitet, da diese Reaktion sensibler ist bezüglich der Auswahl an Lösemitteln und des sterischen Anspruch des Organoazids.^[39]

1,5-substituierte Derivate waren bereits 1931 regioselektiv von Kleinfeller und 1969 von L'Abbe synthetisiert worden unter Verwendung von Bromomagnesiumacetylenid und Organoaziden.^[40] Diese Reaktionen lassen aber die Eleganz und Einfachheit der Metall-katalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition vermissen. Durch die Entdeckung dieser, der Entwicklung des Konzepts der Klick-Chemie und somit der einfache Zugang zu substituierten 1,2,3-Triazolen gerieten diese neu in den Focus und eröffnen ein weites Feld an neuen Möglichkeiten, zum Beispiel als Verwendung als Ligand in der Metallkatalyse oder als Linker in der Polymer- oder Dendrimerchemie.^[21a, 41]

5.4.2. 1,2,3-Triazole als Liganden

Anfänglich wurden 1,2,3-Triazole hauptsächlich als Linker beim Bau von Molekülen betrachtet, erst später wurde mehr auf ihre interessanten strukturellen und elektronischen Eigenschaften eingegangen.^[42] In ihren molekularen Eigenschaften ähneln sie Amid, in ihren koordinativen Eigenschaften substituierten Imidazolen (Abbildung 7).^[43]



Abbildung 7: Vergleich Amid (links) mit 1,2,3-Triazol (rechts) (Abstand R¹ zu R² links 3.9 Å, rechts 5.0 Å).

In den letzten Jahren bekamen substituierte 1,2,3-Triazole als Liganden für Metalle immer mehr Aufmerksamkeit, als so genannte „Klick-Liganden“.^[44] Dies liegt daran, dass sie durch die CuAAC einfach herstellbar sind und durch einfaches Austauschen der Edukte im Sinne einer modularen Synthese eine Vielzahl an Molekülen herstellbar ist. So ist die Funktionalisierung der Liganden recht einfach und nur abhängig von der Verfügbarkeit der entsprechenden Azide bzw. Alkine. Außerdem handelt es sich bei 1,2,3-Triazolen um erstaunlich solide Moleküle, sie sind stabil gegenüber

Oxidation, Reduktion oder Hydrolyse. Zudem bieten 1,4-substituierte 1,2,3-Triazole mehrere Möglichkeiten der Koordination an das Metallzentrum (Abbildung 8).

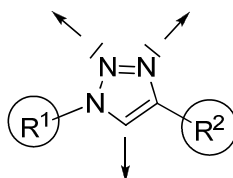


Abbildung 8: Koordinationsmöglichkeiten bei 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazolen.

Zum einen können die N2- und N3-Stickstoffatome mit ihrem freien Elektronenpaar an ein Metallzentrum koordinieren, es besteht aber auch die Möglichkeit Donorgruppen in die Substituenten R^1 und R^2 einzubauen, wie zum Beispiel eine Pyridineinheit oder eine Sulfonatfunktion. Durch Variation der Reste kann aber auch der sterische Anspruch oder elektronische Eigenschaften beeinflusst werden. Zum anderen kann das Wasserstoffatom am C5-Kohlenstoff, das sehr azid ist, deprotoniert werden und man erhält so einen anionischen Liganden oder, wenn zusätzlich der N3-Stickstoff alkyliert wurde, ein anomales *N*-heterocyclisches Carben. Ausgehend von diesem Proton können auch starke Wasserstoffbrückenbindungen gebildet werden, wie sie zum Beispiel in auf 1,2,3-Triazolen basierenden Reagenzien für den Anionennachweis beobachtet werden können.^[45] Auch mehrzählige Liganden, die mehrere Triazoleinheiten enthalten, können einfach in Eintopfreaktionen hergestellt werden, es können aber auch an eine Triazoleinheit mehrere Metalle koordiniert werden.^[46] Ein Beispiel für ein 1,2,3-Triazol als monodentater N-Donor Ligand ist ein Rhenium-Komplex von Elliott et al..^[47]

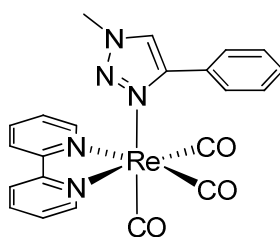


Abbildung 9: Beispiel für einen von Elliott et al. synthetisierten N-Donortriazolkomplex.^[47]

Dieser Komplex konnte kristallisiert werden und somit die Koordination des N3-Stickstoffs an das Metall durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse bewiesen werden. Da der N3-Stickstoff elektronenreicher ist als der N2-Stickstoff, geht man davon aus, dass 1,2,3-Triazole über diesen an Metalle koordinieren, auch wenn man keinen direkten Strukturbeweis hat, wie es bei einigen Komplexen der Fall ist.^[48] Crowley et al. gelang es, einen Silberkomplex mit verbrückenden N-Donor-Triazolliganden zu kristallisieren (Abbildung 10).^[49]

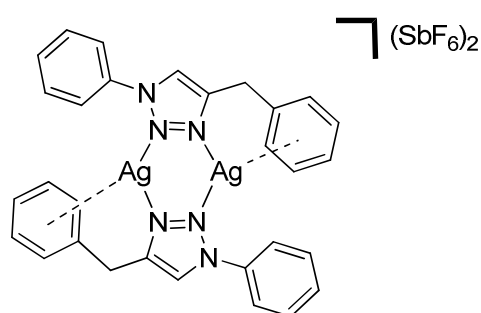


Abbildung 10: Silber(I)komplex mit verbrückendem Triazolliganden von Crowley et al..^[49]

In diesem Fall wird das Metall neben dem N3- auch über den N2-Stickstoff koordiniert, obwohl er elektronenärmer ist, und die als Substituenten vorhandenen Phenylringe fungieren zusätzlich als Donorgruppen. Wenn man als Substituenten *N*-Heterocyclen, wie zum Beispiel Pyridin oder Pyrol in das 1,2,3-Triazol einbaut, erhält man auf leichtem Wege mehrzählige Liganden.

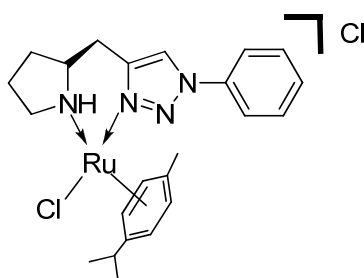


Abbildung 11: Beispiel für einen von Pericas et al. synthetisierter und in der katalytischen, asymmetrischen Reduktionen von Ketonen erfolgreich eingesetzter Rutheniumkomplex.^[50]

Ausgehend von Prolin synthetisierten Pericas et al. so verschiedene Rutheniumkomplexe (Abbildung 11), die gute Ergebnisse in der katalytischen, asymmetrischen Reduktion von Ketonen zu Alkoholen bezüglich Ausbeute und Enantiomerenüberschuss erzielen.^[50]

Eine Vielzahl an Metallkomplexen wurden synthetisiert, bei denen das Metall über eine Pyridineinheit, die in 1- oder 4-Position des 1,2,3-Triazolrings verankert ist, koordiniert ist, sowie über einen Stickstoff des Heterocyclus; Bemerkenswert ist hier, dass es sich bei Letzterem sowohl um den elektronenreicheren N3- wie auch um den elektronenärmeren N2-Stickstoff handeln kann, zwei Beispiele sind in Abbildung 12 aufgeführt.^[51]

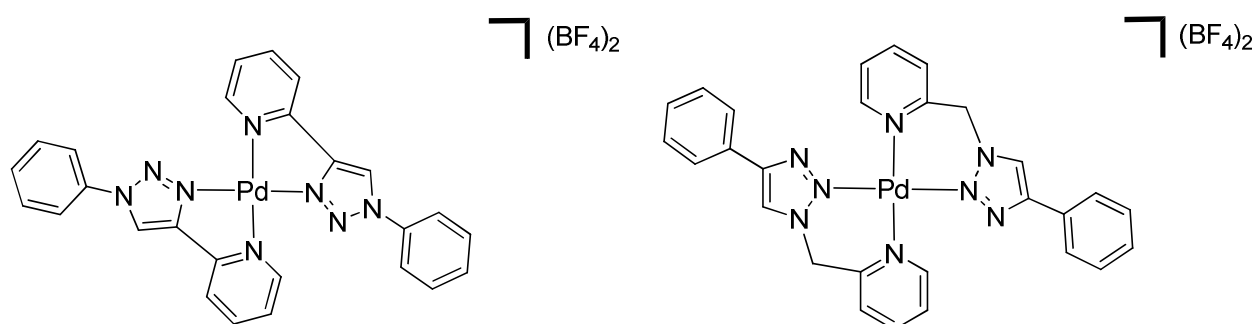
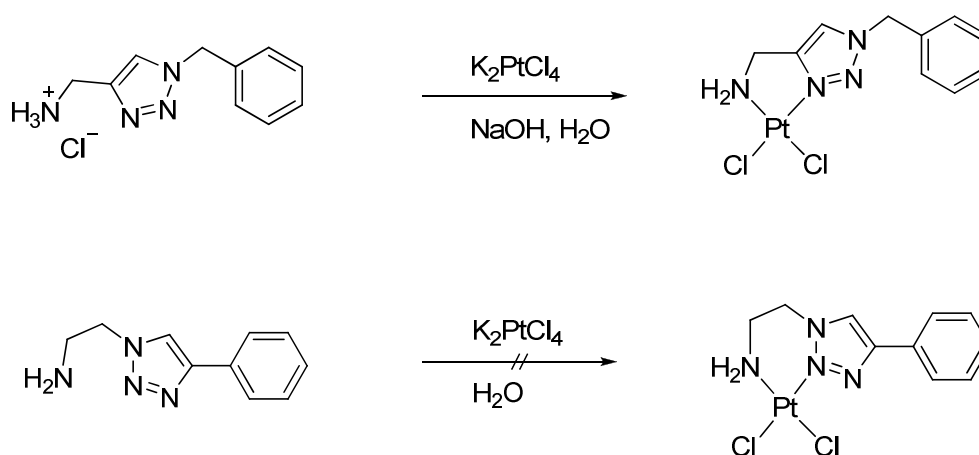


Abbildung 12: Beispiele für Metallkomplexe mit bidentaten 1,2,3-Triazolpyridin-Liganden, links Koordination über den N3-Stickstoff (elektronenreicher) von Schweinfurth et al., rechts über den N2-Stickstoff (elektronenärmer) von Crowley et al..^[51]

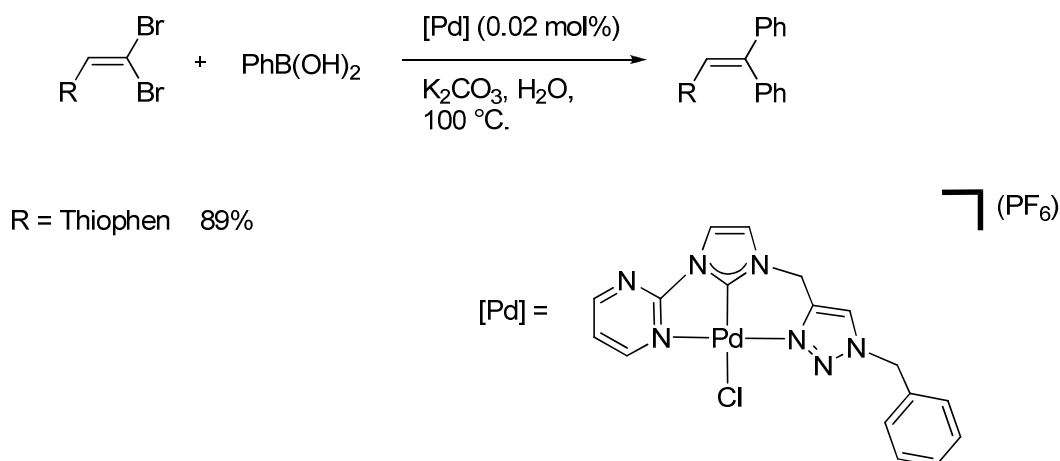
Diese bidentaten Chelatliganden sind sehr gut untersucht, da sie dem oft verwendeten Bipyridin Liganden analog aufgebaut sind, jedoch gut einstellbare Eigenschaften besitzen. Gaultier et al. synthetisierten zwei verschiedene Gruppen bidentater Liganden, die neben den Stickstoffatomen des 1,2,3-Triazols eine primäre Aminogruppe als weitere Donorfunktion besitzen, die bei der einen Gruppe über die 1-, bei der anderen über die 4-Position an den Heterocyclus angebunden ist, so dass auch hier das Metall zusätzlich einmal über den N2-, das andere Mal über den N3-Stickstoff koordinieren muss. Dabei stellten sie fest, dass in diesem Fall der N2-Stickstoff zu elektronenarm und die potentielle Bindung zu schwach ist, als dass sich ein stabiler Komplex bilden würde. Nur der Komplex, bei dem das Metall, in diesem Fall Platin, einer-

seits über die Aminfunktion und andererseits über den elektronenreicheren N3-Stickstoff koordiniert wird, konnte erfolgreich synthetisiert werden.^[52] Platinkomplexe dieser Art sollen in der Krebsmedizin getestet werden, in der es seit der Entdeckung von *cis*-Platin 1965 von Rosenberg et al. eine Reihe an Platinkomplexen gibt, die erfolgreich als Medikament eingesetzt werden.^[53]



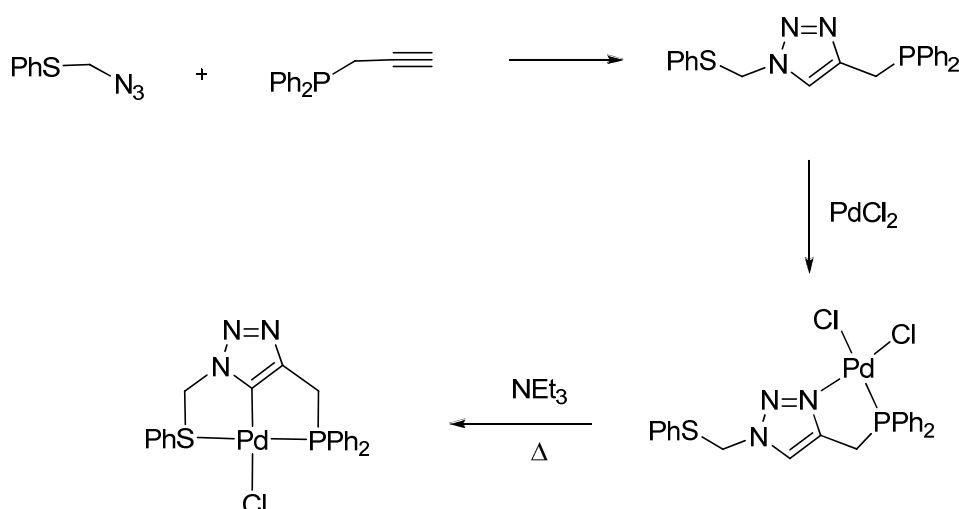
Schema 8: Erfolgreiche Synthese zum quadratisch-planaren Pt(II)-Komplex mit Koordination über die Aminfunktion und den N3-Stickstoff (oben) und erfolgloser Syntheseversuch zum analogen Komplex mit Koordination über den N2-Stickstoff (unten).^[52]

Es wurden auch tridentate Ligandensysteme erforscht, die mindestens eine 1,4-disubstituierte 1,2,3-Triazoleinheit enthalten. So gelang es der Gruppe von Chen, einen hybriden NHC-1,2,3-Triazololiganden herzustellen sowie dessen Silber(I), Palladium(II) und Platin(II)komplexe.^[54] Der in Schema 9 abgebildete Palladiumkomplex ähnelt im Aufbau den auch in Kreuzkupplungen sehr aktiven Pd-PEPPSI-Komplexen und zeigt gute Ergebnisse in der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung zwischen Arylbromiden und 1,1-Dibrom-1-alkenen, unter Luftatmosphäre und in Wasser als Lösemittel.



Schema 9: In der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung erfolgreich eingesetzter Palladium(II)komplex mit tridentatem, hybridem NHC-1,2,3-Triazolylidenganden.^[54]

Die Synthese eines tridentaten Liganden, der einen 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazolring enthält, jedoch das Metall als anionischen Liganden über den C5-Kohlenstoff koordiniert, gelang Gandelman et al.^[55] Als zusätzliche Donorfunktionen werden Phosphin- oder Thioethergruppen verwendet. Mithilfe dieser Gruppen kann das Metall zuerst durch eine Donorfunktion und einen Stickstoff des 1,2,3-Triazolrings koordiniert werden. Anschließend gelingt die Deprotonierung der 5-Position des Heterocyclus mit relativ schwachen Basen, wie zum Beispiel Triethylamin (Schema 10).



Schema 10: Synthese eines tridentaten, 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazolylidenganden nach Gandelman et al.^[55]

Im Arbeitskreis wurde bereits 2007 ein Kupfer(I)triazolidkomplex als Intermediat aus der CuAAC isoliert (Abbildung 13).^[32, 56] Dieser Komplex ist stabil gegenüber Luft und Wasser und diente als Untermauerung des postulierten Katalysezyklus der Kupfer(I)-katalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition, der einen solchen Komplex als Übergangszustand beinhaltet;^[30] versetzt man ihn mit Essigsäure, so wird das entsprechende 1,4-disubstituierte 1,2,3-Triazol erhalten sowie der SIPrCuOAc-NHC-Komplex.

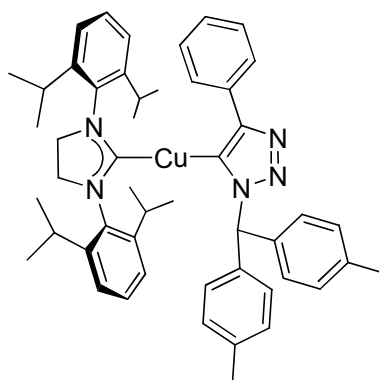
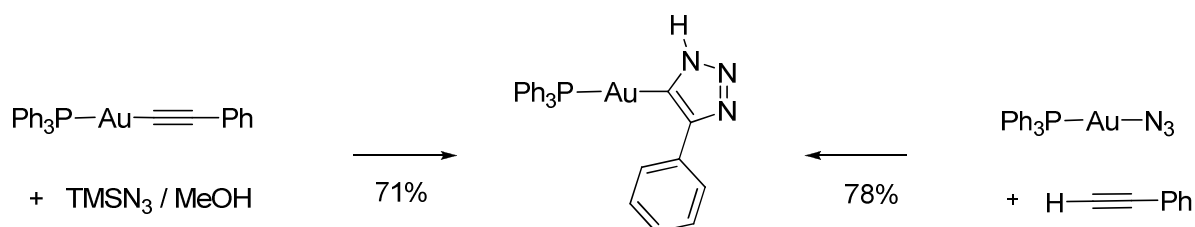


Abbildung 13: Im Arbeitskreis als Intermediat aus der CuAAC isolierter Kupfer(I)triazolidkomplex.^[32, 56]

Analog zu dieser Syntheseroute stellten Gray et al. diverse Gold(I)triazolidkomplexe her, bei denen das Metall jeweils durch einen NHC- oder Phosphinliganden zusätzlich stabilisiert wird.^[57]



Schema 11: Synthese eines mit einem Phosphinliganden stabilisierten Gold(I)triazolidkomplex von Gray et al..^[57]

Veige et al. konnten durch die Reaktion zwischen einem Gold(I)acetylid und einem Gold(I)azid, beide Substrate durch ein Phosphin stabilisiert, dinukleare Gold(I)komplexe erhalten.^[58]

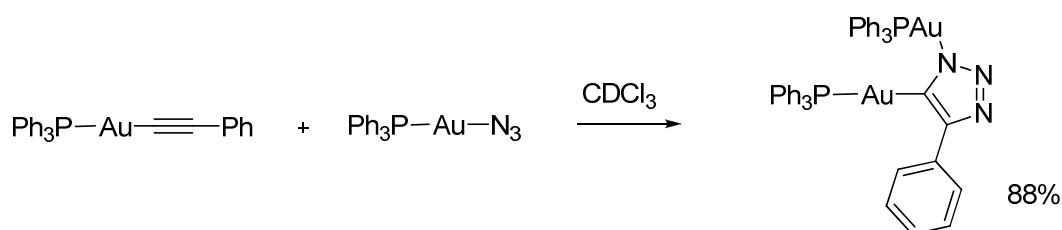
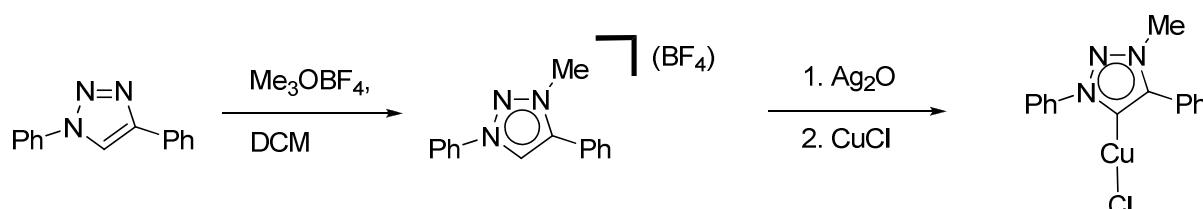


Abbildung 14: Synthese eines dinuklearen Gold(I)komplexes nach Veige et al..^[58]

Eine weitere Möglichkeit, 1,4-disubstituierte 1,2,3-Triazole über den C5-Kohlenstoff an ein Metall zu koordinieren, besteht darin, den Heterocyclus erst am N3-Stickstoff zu einem 1,3,4-trisubstituierten 1,2,3-Triazoliumsalz zu alkylieren; nach anschließender Deprotonierung in 5-Position erhält man ein mesoionisches NHC, mit dem, analog zu den normalen NHCs, eine Vielzahl an Metallkomplexen mit Übergangsmetallen gebildet werden können. Diese erweisen sich oftmals, ähnlich wie NHC-Übergangsmetallkomplexe, als gute Katalysatoren für zum Beispiel Kreuzkupplungen, oxidative Kupplungen, Enicyclisierungen etc..^[59] Die Gruppe von Fukuzawa synthetisierte Kupfer(I)komplexe mit solch mesoionischen Liganden, die hervorragend die CuAAC katalysieren (Schema 12).^[60]



Schema 12: Synthese eines mesoionischen NHC-Kupfer(I)komplexes nach Fukuzawa et al., der als Katalysator in der CuAAC eingesetzt wird.^[60]

Wie aus den genannten Beispielen ersichtlich ist, eröffnet sich mit 1,4,-disubstituierten 1,2,3-Triazolen, die gut mithilfe der CuAAC zugänglich sind, ein breites Feld

an Möglichkeiten, diese als Liganden zu verwenden. Vor allem durch die Vielzahl an Koordinationsmöglichkeiten ergibt sich ein großes Spektrum an möglichen Metallkomplexen, bei denen es sich um potentielle Katalysatoren handelt. Da einige von ihnen bereits gute Erfolge bei bestimmten Reaktionen erzielten, ist die Synthese von Metallkomplexen mit 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazolen ein Feld, auf dem es auch in Zukunft noch viel zu erforschen gibt.

6. Theoretischer Teil

6.1. Zielsetzung der Doktorarbeit

Ziel der Doktorarbeit ist es, Liganden auf Basis 1,4-disubstituierter 1,2,3-Triazole zu synthetisieren. Dabei sollte es sich zum einen um tridentate Liganden handeln, bei denen die Substituenten in 1- und in 4-Position als Donorgruppen fungieren und so das Metall, das an den C5-Kohlenstoff gebunden ist, zusätzlich koordinieren. Diese sollten mit Ruthenium zu einem Komplex umgesetzt werden, der als Katalysator in der Olefinmetathese getestet werden sollte. Aufgrund seines Aufbaus sollte er nach Berechnungen, die im Arbeitskreis durchgeführt wurden, sehr reaktiv und sogar E/Z-selektiv sein (Abbildung 15).^[61]

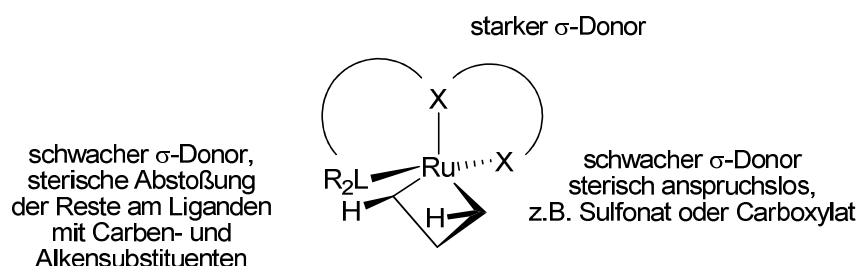


Abbildung 15: Metallacyclobutan als Intermediat der Olefinmetathese mit schematischem Aufbau des gewünschten Zielkomplexes für die E/Z-selektive Olefinmetathese.^[61]

Zum einen soll das Triazolidanion als starker σ -Donor trans zum sich anlagernden Olefin stehen und so eine in der Olefinmetathese aktive Carbenkonformation begünstigen. Zum anderen sollen die Donorfunktionen der Substituenten des 1,2,3-Triazolringes als schwache σ -Donoren durch ihre Sterik die Bildung von bestimmten Regioisomeren erzwingen.

Bei den zweiten Liganden auf 1,2,3-Triazolbasis sollte es sich um anionische, sterisch anspruchsvolle Liganden handeln; des Weiteren sollten mit ihnen Komplexe mit einwertigen Münzmetallen synthetisiert werden. Vom Aufbau sollten die Triazole mit sterisch anspruchsvollen Substituenten, ähnlich denen eines *N*-heterocyclischen

Carbens, ausgestattet sein. Da es sich bei den Triazolidliganden jedoch um anionische Liganden handelt und die Münzmetalle in der Oxidationsstufe +1 vorliegen sollen, sollte man einen neutralen Komplex mit freier Koordinationsstelle erhalten (Abbildung 16).

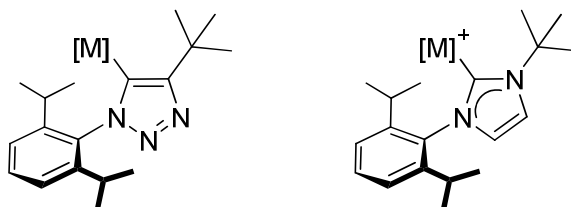
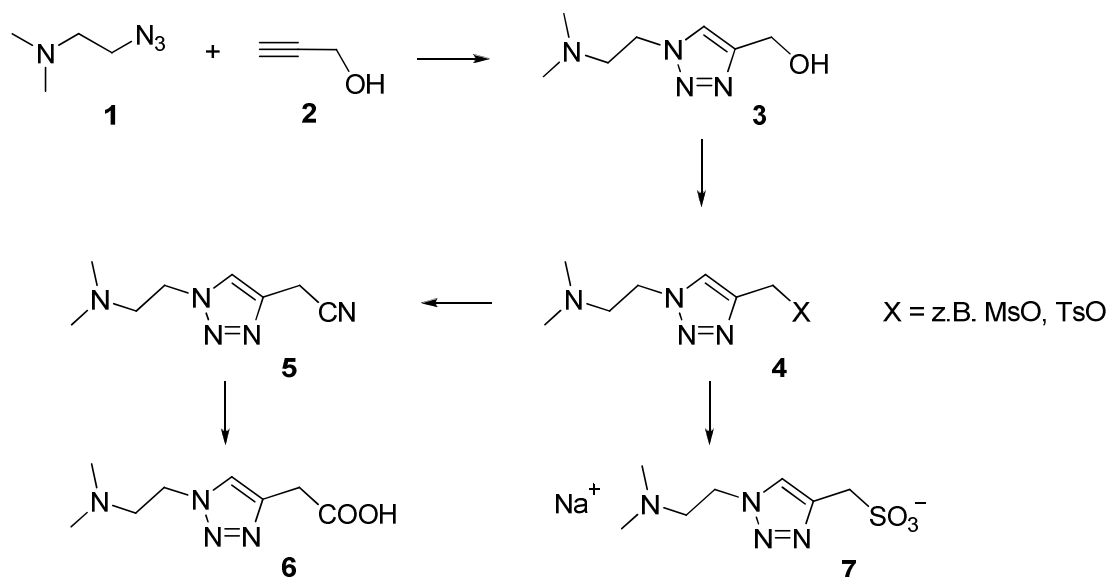


Abbildung 16: Vergleich des gewünschten, neutralen Münzmetall-Triazolidkomplexes (links) mit einem kationischen NHC-Münzmetallkomplex (rechts).

Dieser sollte interessante Eigenschaften bezüglich katalytischer Reaktionen aufweisen und dort getestet werden.

6.2. Synthese zweier tridentater Liganden auf 1,2,3-Triazolbasis

Zur Herstellung der tridentaten Liganden **6** und **7** war Schema 13 Grundlage. Für beide Liganden muss zuerst das 1,2,3-Triazol **3** mittels einer Kupfer(I)-katalysierten Azid-Alkin Cycloaddition hergestellt werden. Anschließend wird die Alkohol-Funktion in eine gute Abgangsgruppe, wie zum Beispiel ein Tosylat, verwandelt und dann durch nucleophile Substitution entweder mit einem Cyanidsalz in das entsprechende Nitril **5** oder durch Verwendung von Natriumsulfit in das Sulfonat **7** überführt.

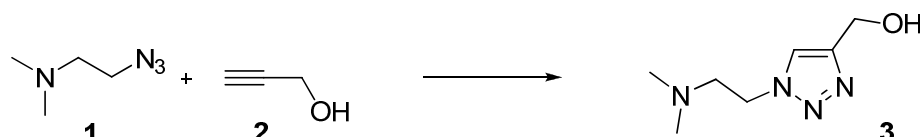


Schema 13: Synthese der tridentaten Liganden **6** und **7**.

Um den potentiellen Liganden **6** zu erhalten wird anschließend eine Verseifung des Nitrils zur Carbonsäure **6** durchgeführt.

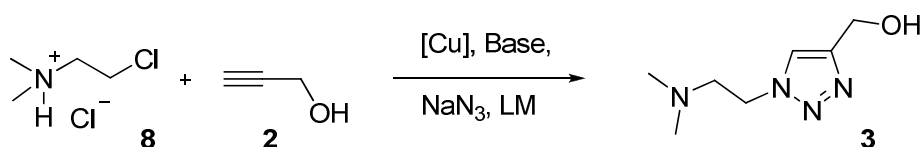
6.2.1. Die Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin Cycloaddition zum 1,2,3-Triazol

Der erste Schritt in der Synthese der tridentaten Liganden **6** und **7** stellt eine Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC) dar (Schema 14).



Schema 14: Kupfer(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition zum 1,2,3-Triazol **3**.

Generell gibt es zwei Möglichkeiten diese Reaktion durchzuführen; man kann zum einen das *N,N*-Dimethylaminoethylazid (**1**) entweder *in situ* aus *N,N*-Dimethylaminoethylchloridhydrochlorid (**8**), einer Base und Natriumazid herstellen. Zum anderen ist es möglich, das Azid **1** zuerst in wässriger Phase zu synthetisieren, es aus dieser mit Ether zu extrahieren und dann diese etherische Lösung einzusetzen. Auf eine Isolierung des Stoffes wurde aufgrund des Explosionsrisikos von Aziden verzichtet. Der zweite Weg empfiehlt sich vor allem für Reaktionen, die rein in organischen Lösungsmitteln durchgeführt werden, da man so eine homogene Mischung erhält. In Tabelle 1 sind die Reaktionsbedingungen aufgeführt, bei denen die Cycloaddition mit dem *in situ* generierten Azid durchgeführt wurde (Schema 15).



Schema 15: CuAAC mit *in situ* generiertem Azid **1**.

Bei den als Katalysatoren verwendeten Kupfersalzen wurde zum einen Kupfer(II)sulfat eingesetzt, das durch beigefügte Ascorbinsäure in der Reaktionslösung zu Kupfer(I) reduziert wird. Zum anderen wurde Kupfer(I)iodid benutzt, dem bei An-

satz 3 zusätzlich Ascorbinsäure als Reduktionsmittel zugesetzt wurde. Als Lösemittel wurden Flüssigkeiten getestet, in denen sich das Hydrochlorid **8** gut löst, und die bei der CuAAC meistens gute Ergebnisse erzielen, wie zum Beispiel Aceton oder eine Wasser/Alkohol-Mischung. Kaliumcarbonat wurde als Base gewählt, da sie rückstandslos abreagiert, Triethylamin, da damit bei der CuAAC durchweg gute Ergebnisse erzielt werden. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, wurde lediglich bei Ansatz 3, der analog einer Vorschrift von Gallardo et al. durchgeführt wurde, Produkt erhalten.^[62] Bei den anderen Ansätzen wurden nach wässriger Aufarbeitung entweder die Edukte reisoliert oder es war kein Rückschluss aus den NMR-Daten zu ziehen.

Tabelle 1: Verschiedene Reaktionsbedingungen für die CuAAC mit *in situ* generiertem Azid

| Ansatznr. | [Cu] | Lösemittel | Base | Temperatur | Produkt |
|-----------|--------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|------------|---------|
| 1 | CuSO ₄ / Ascorbinsäure | Wasser | Kaliumcarbonat | RT | nein |
| 2 | CuI | Dimethyl- formamid | DIPEA | RT | nein |
| 3 | CuI/ Ascorbinsäure | Wasser/ Ethanol (1:1) | Kaliumcarbonat, Triethylamin | 60 °C | ja |
| 4 | CuI | Aceton | Triethylamin | RT | nein |
| 5 | CuI | Aceton | Triethylamin | 60 °C | nein |

In Tabelle 2 sind die Reaktionsbedingungen aufgeführt, bei denen eine etherische Lösung des Azids **1** eingesetzt wurde. Als Kupferkatalysatoren wurden diesmal Kupfer(I)acetat, Kupfer(I)iodid, der in diesem Zusammenhang als Nolan-Katalysator bezeichnete Komplex [(ICy)₂Cu]PF₆ und der Komplex **9** (Abbildung 17) gewählt.^[33, 63]

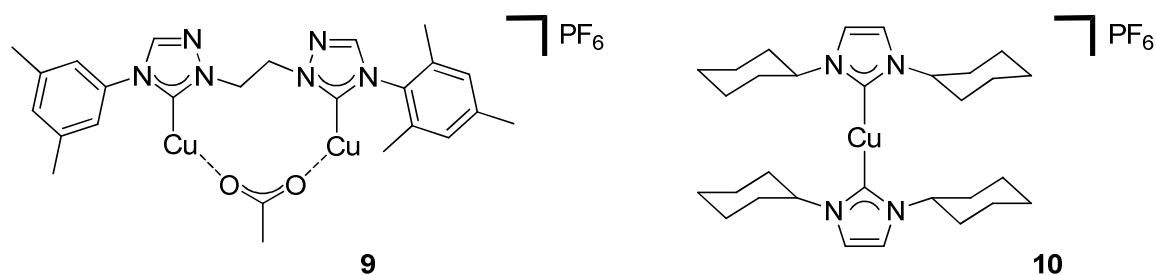


Abbildung 17: Als Katalysatoren für die CuAAC verwendeter Kupferkomplex **9** und Nolan-Katalysator **10**.^[33, 63-64]

Letzterer wurde im Arbeitskreis hergestellt und als Katalysator in der CuAAC, unter anderem in dieser Reaktion, getestet. Da beim Übergangszustand der Cycloaddition zwei Kupferzentren beteiligt sind (siehe Schema 3, Kapitel 4.3.) sollte durch diesen Katalysator, bei dem sich die Metalle schon in räumlicher Nähe befinden, die Reaktion noch stärker beschleunigt werden.^[27]

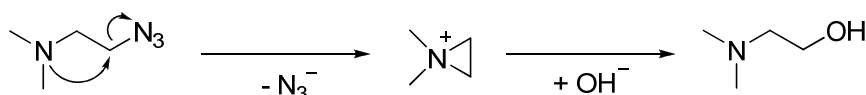
Tabelle 2: Reaktionsbedingungen der CuAAC unter Verwendung einer etherischen Azidlösung.

| Ansatznr. | [Cu] | Lösemittel | Base | Temperatur | Reaktion |
|-----------|------------------|------------|--------------|------------|----------|
| 6 | CuOAc | Chloroform | - | RT | nein |
| 7 | CuOAc | Chloroform | - | 65 °C | nein |
| 8 | CuI | Chloroform | Triethylamin | RT | nein |
| 9 | CuI | Chloroform | Triethylamin | 65 °C | nein |
| 10 | Nolan-Kat. | Aceton | Triethylamin | RT | nein |
| 11 | Komplex 9 | Toluol | Triethylamin | RT | nein |

Bei keinem der Ansätze wurde das gewünschte 1,2,3-Triazol **3** erhalten. Auch nach Erhöhung der Temperatur, was bei der Reaktion in wässriger Phase zum Erfolg geführt hatte, wurde kein Produkt gebildet.

Nachdem lediglich ein Syntheseversuch erfolgreich war, wurde dieser optimiert. In der Originalvorschrift nach Gallardo et al. wird Triethylamin als Base zugesetzt, da in dieser Arbeit aber bereits zusätzlich Kaliumcarbonat verwendet wird, um das

Hydrochlorid des Edukts zu neutralisieren, wird darauf verzichtet.^[62] Zudem wurden katalytische Mengen an Ascorbinsäure als Reduktionsmittel zugesetzt, da sich die Reaktionsmischung sonst bereits nach wenigen Sekunden dunkelgrün färbt, was auf die Bildung von unreaktiven Kupfer(II)-Ionen schließen lässt. Deswegen muss bei Beendigung der Zugabe der Reaktanden darauf geachtet werden, dass sich der pH-Wert der Reaktionsmischung im leicht basischen Bereich, bei pH ~ 8, befindet und gegebenenfalls Kaliumcarbonat hinzugefügt werden. Da das gebildete Azid **1** zu einer intramolekularen, nucleophilen Substitutionsreaktion neigt (Schema 16) und dadurch, gerade bei erhöhter Temperatur, instabil ist, wurde von diesem die Äquivalentenzahl auf 2 erhöht.



Schema 16: Intramolekulare Substitutionsreaktion des *N,N*-Dimethylethylaminazids und anschließende Reaktion im basischen Milieu.

Bei der Temperatur wurde Raumtemperatur, 60 °C und 80 °C getestet, bei 60 °C dazu verschiedene Reaktionszeiten von 6 h, 12 h und 24 h, aber nur die Kombination von 60 °C und einer Reaktionszeit von 6 h führte zu guten Ergebnissen. Nach wässriger Aufarbeitung der Reaktionslösung erhält man das gewünschte Triazol **3** als gelbes, zähflüssiges Öl. Das ¹H-NMR-Spektrum ist in Abbildung 18 zu sehen.

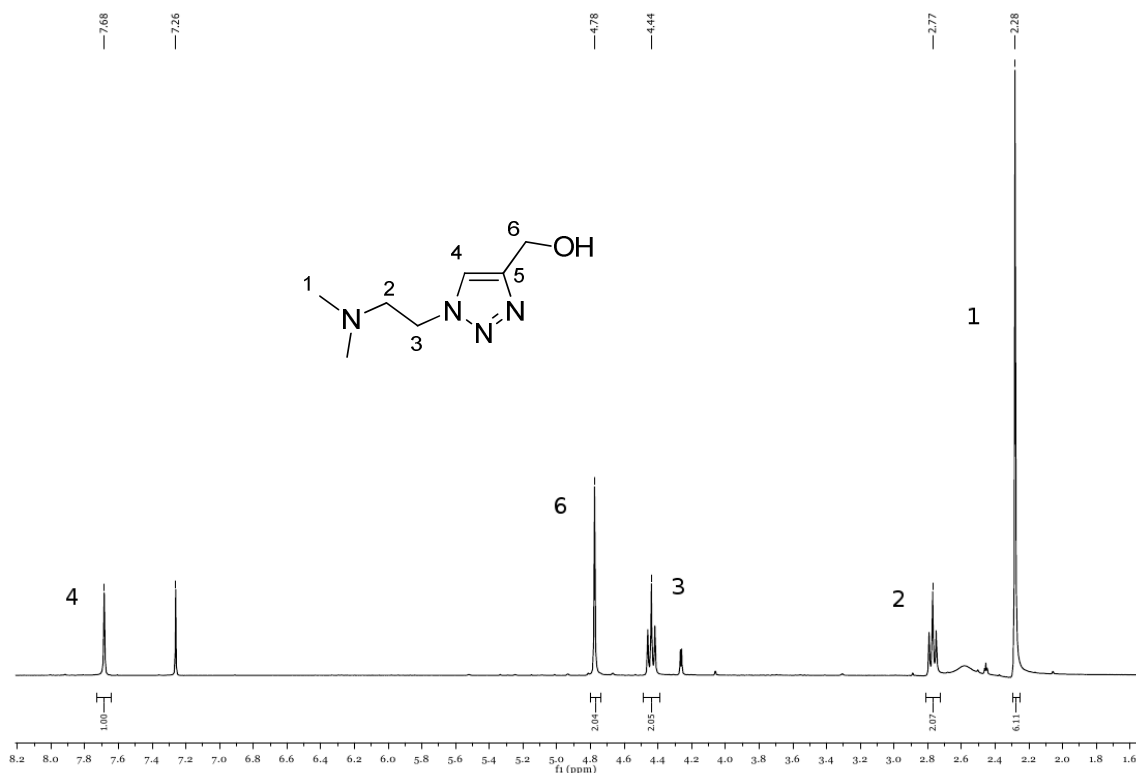


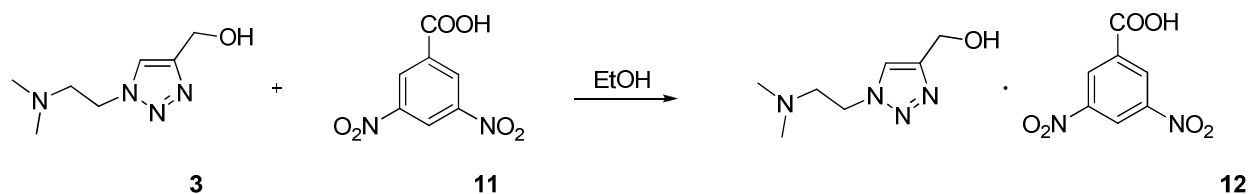
Abbildung 18: ^1H -NMR-Spektrum des 1-[2-(*N,N*-Dimethylamino)ethyl]-4-hydroxymethyl-1,2,3-triazols (**3**), aufgenommen in CDCl_3 (300.511 MHz, 27 °C).

Als deutliches Zeichen für die erfolgreiche Bildung des 1,2,3-Triazolrings ist bei 7.68 ppm das Singulett (4) des sich am Heterocyclus befindlichen Wasserstoffatoms zu erkennen. Die benachbarten Methylenheiten des Ethylenlinkers spalten wie erwartet in zwei Triplets (2,3) auf, die Methylgruppen (1) des tertiären Amins sowie die der Hydroxygruppe benachbarte Methylen-Gruppe erzeugen jeweils ein Singulett.

6.2.2. Überführung der Alkohol-Funktion in eine Abgangsgruppe

Für Schritt 2 des Synthesepfades wurde versucht, die Alkoholfunktion mit Hilfe von Tosyl- oder Mesylchlorid in eine gute Abgangsgruppe zu überführen, doch schnell wurde festgestellt, dass das 1,2,3-Triazol **3** hygroskopisch ist und sich in dem Öl noch Spuren von Wasser befinden, die sich selbst durch Trocknen im Hochvakuum über längere Zeit nicht entfernen lassen. Um zu verhindern, dass das im Substrat be-

findliche Wasser mit den Sulfonsäurechloriden abreagiert, sollte zunächst als weiterer Reinigungsschritt das Triazol **3** als Salz ausgefällt werden. Zuerst wurden Versuche mit *p*-Toluolsulfonsäure und Benzoesäure unternommen. Da letztere vielversprechend aussahen, sich jedoch kein reiner Feststoff isolieren ließ, wurde in einem weiteren Versuch 3,5-Dinitrobenzoesäure (**11**) verwendet. Hierbei wurde zur Salzbildung das Triazol **3** in wenig Ethanol gelöst und mit einem geringen Überschuss an Säure versetzt; das gewünschte Produkt **12** fiel aus der Reaktionslösung als farbloser Feststoff aus, es wurde mit Einberechnung der CuAAC in einer Ausbeute von 21% erhalten (Schema 17).



Schema 17: Salzbildung zwischen 1,2,3-Triazol **3** und 3,5-Dinitrobenzoesäure (**11**).

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Substanz **12** (Abbildung 19) ist erkennbar, dass weder die Methylgruppen am Stickstoff der Ethylseitenkette (1) noch die diesem benachbarte Methylengruppe (2) eine veränderte Aufspaltung zeigen; somit wird angenommen, dass ein Stickstoffatom des 1,2,3-Triazolrings protoniert wurde, wahrscheinlich der nucleophilere N3-Stickstoff. Das Dinitrobenzoatsalz **12** ist nur noch in sehr polaren Lösemitteln, wie Dimethylsulfoxid oder Wasser, löslich.

Nun wurde versucht, mit diesem Triazoliumsalz **12** als Edukt die Alkoholfunktion des 1,2,3-Triazols **3** durch Reaktion mit einem Sulfonsäurechlorid und einer Base in eine Abgangsgruppe zu verwandeln. Schnell wurde jedoch klar, dass bei Umsetzen der Ausgangsverbindung **12** in basischem Milieu unter Zusatz von Sulfonsäurechloriden immer der Ester **13** aus dem 1,2,3-Triazol **3** und der 3,5-Dinitrobenzoesäure (**11**) entsteht (Schema 18).

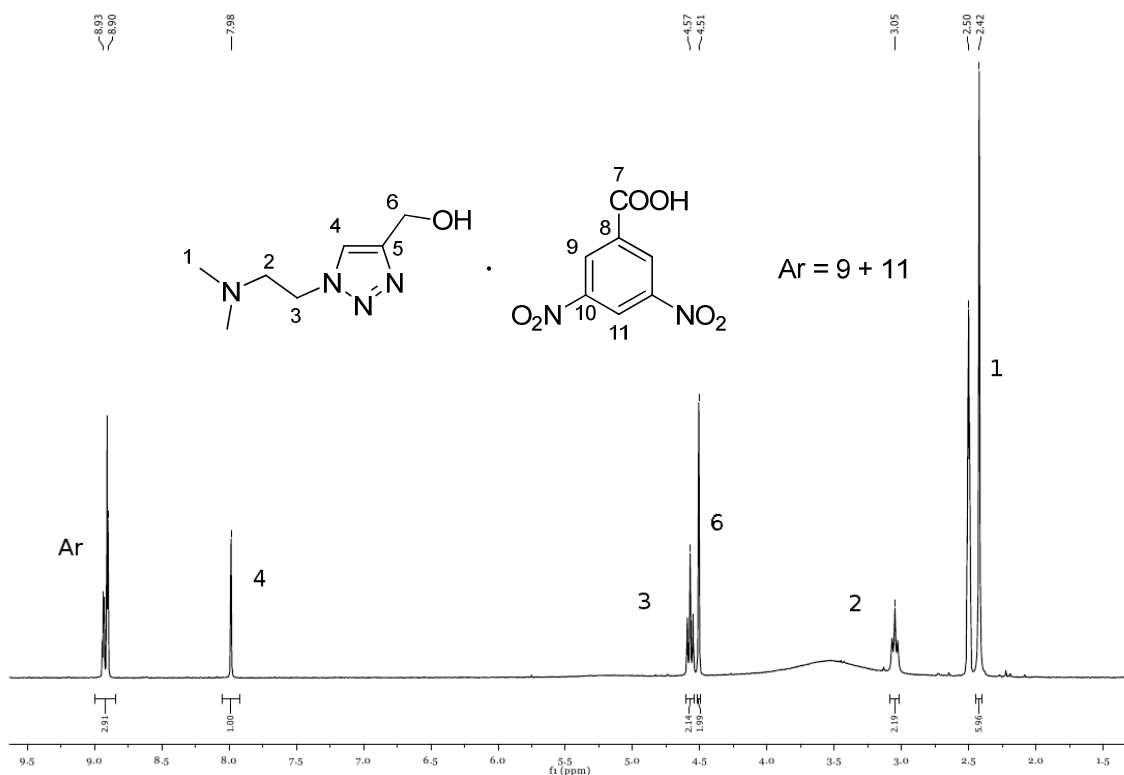
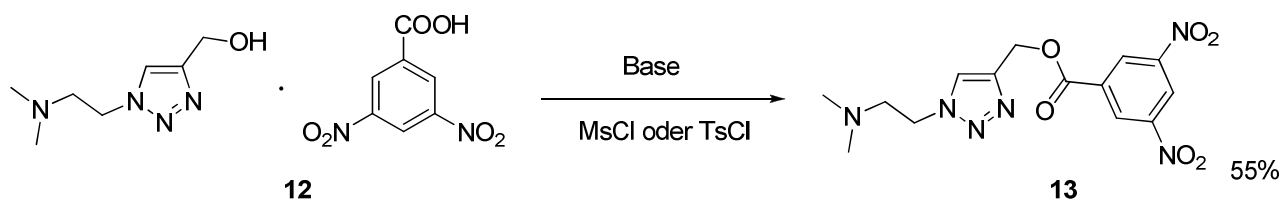


Abbildung 19: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 1-[2-(*N,N*-Dimethylamino)ethyl]-4-hydroxymethyl-1,2,3-triazolium(3,5-dinitro)benzoats (**12**), aufgenommen in $\text{d}_6\text{-DMSO}$ (300.511 MHz, 27 °C).

Beim Produkt **13** handelt es sich um ein gelbes Öl, das in einer Ausbeute von 55% erhalten wird. Wie aus dem Spektrum (Abbildung 20) ersichtlich ist, ist das Signal der Methylengruppe (6), die der Estergruppe benachbart ist, im Vergleich zum Alkohol deutlich ins Tieffeld verschoben, von 4.78 ppm zu 5.51 ppm. Die übrigen Signale behalten ihre Verschiebungen ungefähr bei.



Schema 18: Reaktion des Triazoliumsalszes **12** im basischen Milieu unter Zusatz eines Sulfonsäurechlorids zum Ester **13**.

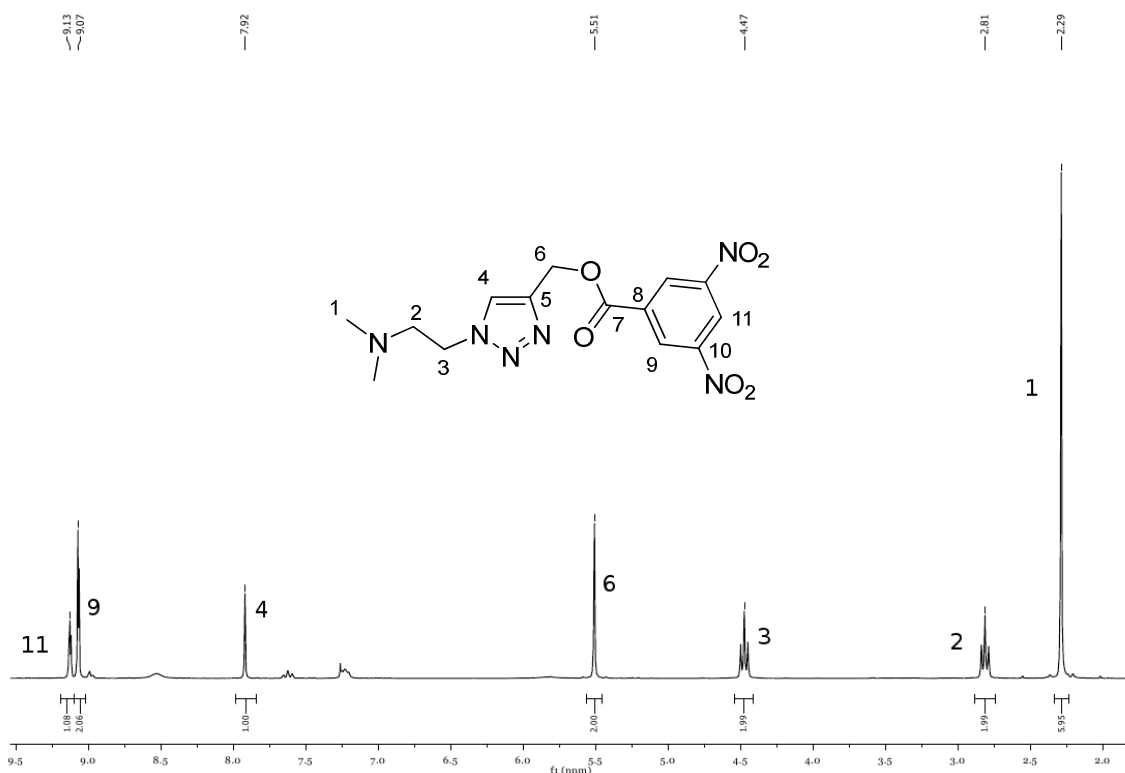
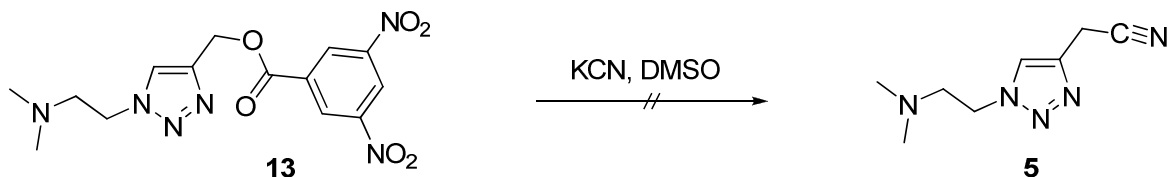


Abbildung 20: ^1H -NMR-Spektrum des 1-[2-(*N,N*-Dimethylamino)ethyl]-4-(3,5-dinitrobenzoesäuremethylester)-1,2,3-triazols (**13**), aufgenommen in CDCl_3 (250.134 MHz, 27 °C).

Obwohl bekannt ist, dass das 3,5-Dinitrobenzoatanion im Allgemeinen eine schlechte Abgangsgruppe ist, wurde versucht, eine nucleophile Substitution zum gewünschten Nitril **5** unter Verwendung von Kaliumcyanid durchzuführen (Schema 19).^[65]



Schema 19: Versuchte nucleophile Substitution des 3,5-Dinitrobenzoesäureesters **13** mit Kaliumcyanid zum Nitril **5** in Dimethylsulfoxid.

Es wurde jedoch keinerlei Produkt, sondern nur Edukt **13** und der freie Alkohol **3** zurückerhalten. Da über das Triazoliumdinitrobenzoatsalz **12** kein Syntheseweg möglich war, musste ein neues Edukt gefunden werden. Nach weiteren Salzfällungs-

versuchen stellte sich heraus, dass sich das Triazol **3** auch mit Salzsäure als Dihydrochlorid ausfällen lässt. Dazu wird das Edukt **3** in wenig Isopropanol gelöst und mit 2.2 eq Salzsäure (12 M) versetzt. Das Produkt **14** wird durch Ausfällen mit Ether in Form farbloser, hygroskopischer Kristalle in einer Ausbeute von 16%, unter Einberechnung der CuAAC, erhalten. Die mäßige Ausbeute lässt sich neben der Instabilität des Triazols gegen Säure auch mit seiner guten Wasserlöslichkeit erklären. Dadurch verbleibt bei der Aufarbeitung stets ein geringer Anteil an Produkt in der wässrigen Phase und geht somit verloren. Aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse geht hervor, dass zum einen der Stickstoff der Aminfunktion, zum anderen der N3-Stickstoff des Triazolrings protoniert ist (Abbildung 21). Dieser Befund steht im Einklang mit der Tatsache, dass der N3-Stickstoff elektronenreicher ist als das ihm benachbarte N2-Atom. Auch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Substanz ist die Protonierung des Aminstickstoffes anhand neuer Aufspaltungen gut zu erkennen (Abbildung 22).

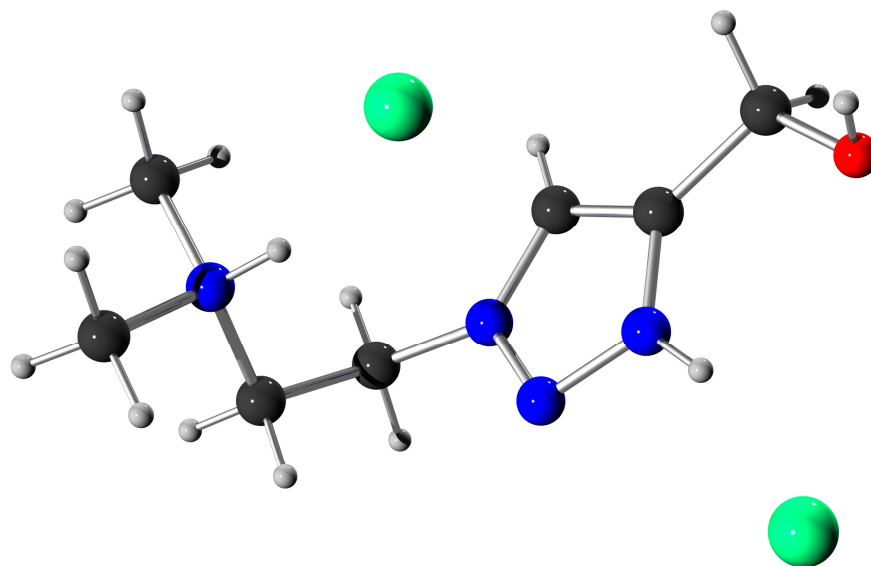


Abbildung 21: Kugel-Stab-Modell der Einkristallröntgenstrukturanalyse des Dihydrochloridsalzes des Triazols **14**.

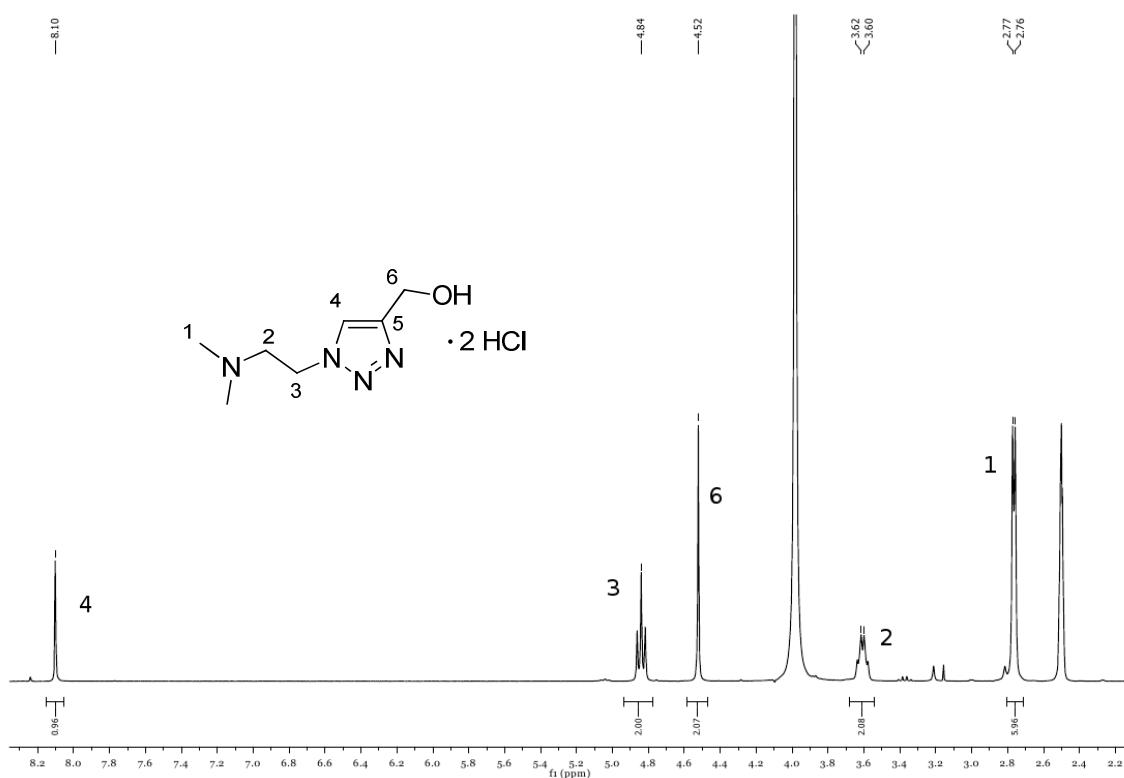
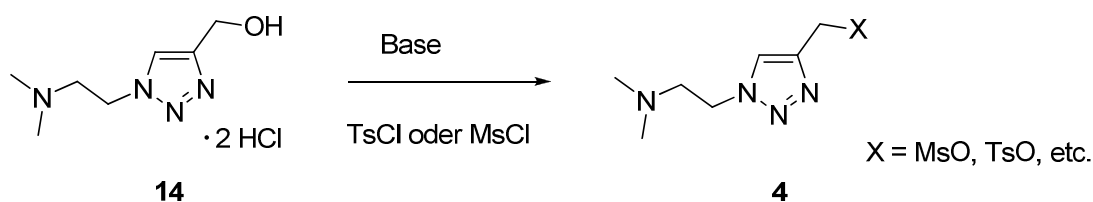


Abbildung 22: ^1H -NMR-Spektrum des 1-[2-(*N,N*-Dimethylamino)ethyl]-4-hydroxymethyl-1,2,3-triazolium dihydrochlorids (**14**), aufgenommen in d_6 -DMSO (250.134 MHz, 27 °C).

So erhält man für die *N,N*-Dimethylgruppen ein Duplett (1) und für die benachbarte Methyleninheit ein Quartett (3). Das Salz **14** ist wiederum nur in sehr polaren Lösungsmitteln, wie Wasser, Dimethylsulfoxid oder *N,N*-Dimethylformamid löslich. Ausgehend von diesem Edukt wurde wieder eine Reihe an Reaktionen getestet, die Alkoholfunktion in die erwünschte Abgangsgruppe, wie zum Beispiel Tosylat, Mesylat, etc., zu überführen (Schema 20).

Als Basen wurden unter anderem Aminbasen, wie Pyridin, Triethylamin und Diisopropylamin verwendet. [66] [67] [68] [69] [70] Bei Verwendung dieser Substrate stellte sich heraus, dass kein gewünschtes Produkt erhalten wurde; in Massenspektren der erhaltenen Rohprodukte waren immer Spezies erkennbar, die aus einem Bruchstück des Triazols plus der Aminbase bestanden; es hatte wohl in irgendeiner Weise eine Reaktion zwischen den beiden Reaktanden stattgefunden. Nach dieser Erkenntnis wurden diese Basen nicht mehr verwendet.



Schema 20: Überführung der Alkoholfunktion des Triazoliumdihydrochlorids **14** in eine Abgangsgruppe (z.B. Mesylat, Tosylat, etc.).

Die übrigen Reaktionsversuche sind in Tabelle 3 aufgeführt.^[71] Die Ansätze 12 und 13 wurden mit dem noch mit Wasser verunreinigten Triazol durchgeführt, da bei diesen in wässrigem Milieu gearbeitet wird. Bei diesen beiden Ansätzen konnte kein Edukt reisoliert werden, die Vermutung liegt nahe, dass das Triazol gegenüber einem großen Überschuss an Säure nicht stabil ist. Natriumhydrid wurde als Base gewählt, da sie als 60% Mischung in Mineralöl gut handhabbar ist und nahezu rückstandsfrei abreagiert. Nach einer Vorschrift von Maryanoff et al. konnte unter Verwendung von Tosylchlorid schließlich Produkt erhalten werden.^[72]

Tabelle 3: Getestete Reaktionsbedingungen zur Überführung der Alkoholfunktion des Triazols **14** in eine gute Abgangsgruppe.

| Ansatznr.: | Reagens 1 | Reagens 2 | Lösemittel | Temperatur | Produkt |
|------------|------------------------|-----------|---------------|------------|---------|
| 12 | <i>p</i> -TsOH | - | Dichlormethan | 45°C | nein |
| 13 | HBr | - | Wasser | RT | nein |
| 14 | Diphenylchlorophosphat | NaH | THF | RT | nein |
| 15 | Tosylchlorid | NaH | THF | RT | nein |
| 116 | Tosylchlorid | NaH | DMF | 0 °C | ja |

Die Bildung des gewünschten Tosylesters **4a** ist auch gut im ¹H-NMR-Spektrum der Substanz zu erkennen (Abbildung 23). So ist das Signal der dem Sauerstoff benachbarten Methylenfunktion (6) deutlich ins Hochfeld verschoben, von 4.78 ppm zu

4.51 ppm, und rückt somit sozusagen zwischen die beiden Triplets (2,3) der Ethyleneinheit. Das Produkt war nach der Umsetzung mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid stets mit Resten des Edukts und des Lösemittels, Dimethylformamid, verunreinigt. Diese ließen sich auch durch Reinigungsschritte nicht entfernen. Deshalb wurde die Reaktion auch mit Mesylchlorid durchgeführt, da man davon ausging, dass Reste der Methansulfonsäure leichter abzutrennen wären. Dies war jedoch nicht der Fall. Da die Verunreinigungen für die Folgereaktionen aber keine Rolle spielen sollten, wurden dort die Rohprodukte eingesetzt.

Neben der Syntheseroute, die CuAAC mit Propargylalkohol durchzuführen und die Alkoholfunktion anschließend zu substituieren, wurde auch versucht direkt in der Cycloaddition eine Abgangsgruppe einzuführen, wie zum Beispiel Bromid. Hierfür wurde die Reaktion mit Propargylbromid unter verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt (Tabelle 4).

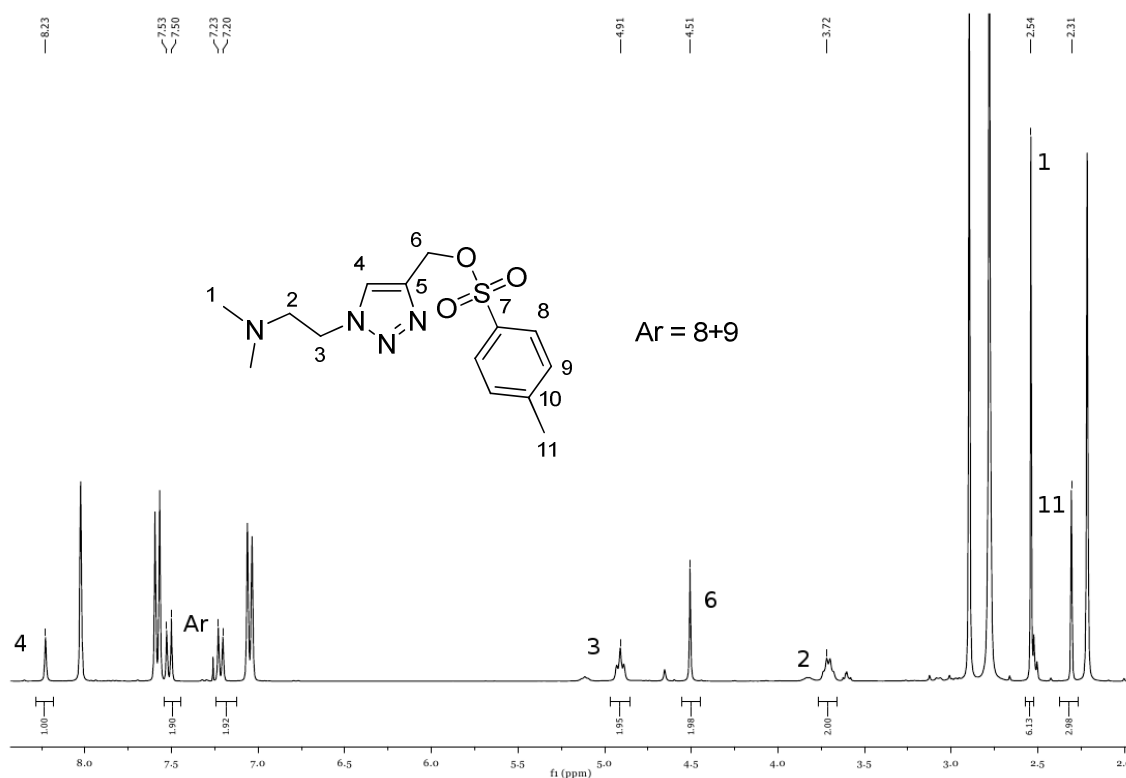


Abbildung 23: ^1H -NMR-Spektrum des 1-[2-(*N,N*-Dimethylamino)ethyl]-4-toluolsulfonsäuremethyl-ester-1,2,3-triazols (**4a**), aufgenommen in CDCl_3 (250.134 MHz, 27 °C), verunreinigt mit Resten des *p*-Toluolsulfonsäurechlorids und Dimethylformamid.

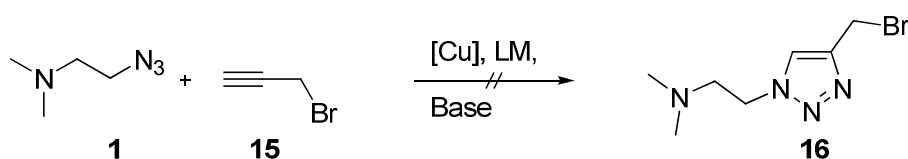
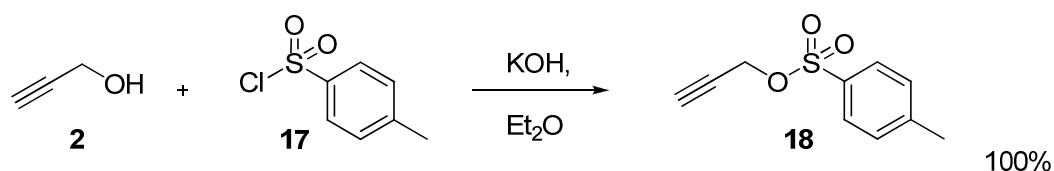


Tabelle 4: Getestete Reaktionsbedingungen der CuAAC mit Propargylbromid (**15**) (80%ige Lösung in Toluol).

| [Cu] | Lösemittel | Base | Temperatur | Reaktion |
|--------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------|----------|
| CuI | Toluol | Triethylamin, Kaliumcarbonat | RT | nein |
| CuI | Wasser/ Ethanol | Triethylamin, Kaliumcarbonat | 60 °C | nein |
| CuSO ₄ / Ascorbinsäure | Wasser/ ^t Butanol | Kaliumcarbonat | RT | nein |
| CuOAc | Chloroform | - | RT | nein |

Bei den in organischen Lösemitteln durchgeführten Reaktionen wurde wiederum eine etherische Lösung des Azids eingesetzt, in den übrigen Synthesen wurde es *in situ* hergestellt. Obwohl es Beispiele für CuAAC mit Propargylbromid gibt, wurde in keinem der Ansätze Produkt erhalten.^[73]

Als weiteres Alkin mit integrierter Abgangsgruppe wurde Propargyltosylat (**18**) getestet. Dafür wurde zuerst das Edukt nach einer Vorschrift von Aidhen et al. aus Propargylalkohol (**2**) und Tosylchlorid (**17**) hergestellt (Schema 21).^[74]



Schema 21: Synthese des Propargyltosylats (**18**) nach Aidhen et al..^[74]

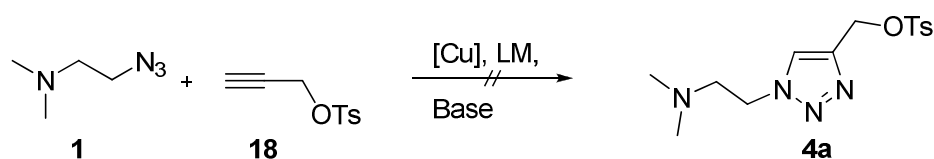
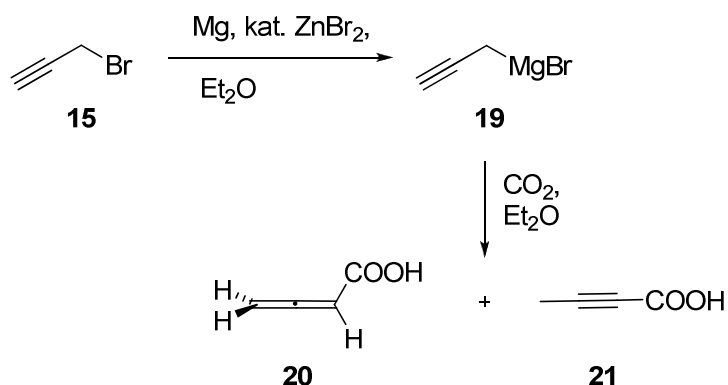


Tabelle 5: Getestete Reaktionsbedingungen der CuAAC mit Propargyltosylat (**18**).

| [Cu] | Lösemittel | Base | Temperatur | Reaktion |
|--------------------------------------|--------------------------|---------------------------------|------------|----------|
| CuSO ₄ / Ascorbinsäure | Wasser | Kaliumcarbonat | RT | nein |
| CuI | Wasser/ Ethanol (1:1) | Triethylamin, Kaliumcarbonat | 60 °C | nein |
| CuI | Wasser | Triethylamin, Kaliumcarbonat | RT | nein |
| CuOAc | Chloroform | - | RT | nein |
| CuOAc | Chloroform | - | 65 °C | nein |

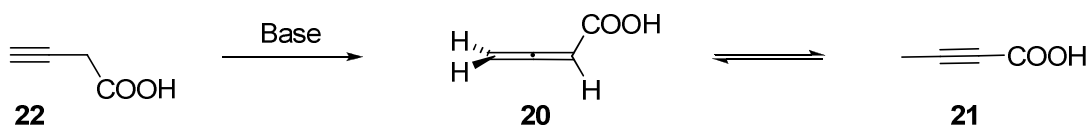
Die Umsetzung verläuft vollständig. Für die anschließende Cycloaddition wurden wiederum verschiedene Reaktionsbedingungen getestet, sowohl mit *in situ* hergestelltem Azid **1** wie auch mit dessen etherischer Lösung (Tabelle 5). Auch bei der Verwendung dieses Substrats wurde in keinem der Versuche Produkt erhalten, obwohl es auch mit diesem Beispiele für erfolgreiche Cycloadditionen gibt.^[75]

Eine weitere Überlegung war, But-3-insäure (**22**) aus Propargylmagnesiumbromid (**19**) herzustellen (Schema 22), und dann diese in der CuAAC einzusetzen. Bei der Synthese wurde zum einen die Grignardbildung nach einer Vorschrift von Kobayashi et al. angewendet, zum anderen die Umsetzung des Grignardreagens mit Kohlendioxid in Form von Trockeneis nach einer Vorschrift von Brown et al..^[76] Als Produkt wurde ein Gemisch aus dem Allen **20** und But-2-insäure (**21**) in einem ungefähren Verhältnis von 2:1 erhalten..^[77]



Schema 22: Grignardbildung ausgehend von Propargylbromid (**15**) zum Propargylmagnesiumbromid (**19**) und anschließende Umsetzung mit Kohlenstoffdioxid zum entsprechenden Allen **20** und zur Säure **21**.^[76]

Im ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts erhält man für die Methylgruppe (4) der Säure **21** ein Singulett bei 2.01 ppm.^[78] Die Signale des Allens **20** sind im Vergleich dazu tieffeldverschoben, man erhält ein Triplett bei 5.64 ppm und ein Duplett bei 5.29 ppm (Abbildung 24).^[79] Wahrscheinlich kommt es bei der Aufarbeitung unter alkalischen Bedingungen zur Isomerisierung des eigentlich gewünschten Produkts, der But-3-insäure (**22**), zum Allen **20**, dieses liegt dann wiederum im Gleichgewicht mit der But-2-insäure (**21**) vor (Schema 23).^[80] In dieser Arbeit wurde der Ansatz, die Säure **22** zu synthetisieren, nicht weiterverfolgt, hier gäbe es noch weitere Möglichkeiten für zukünftige Arbeiten.



Schema 23: Isomersierung der But-3-insäure (**22**) im basischen Milieu zum Allen **20**, das im Gleichgewicht mit der But-2-insäure (**21**) vorliegt.^[80]

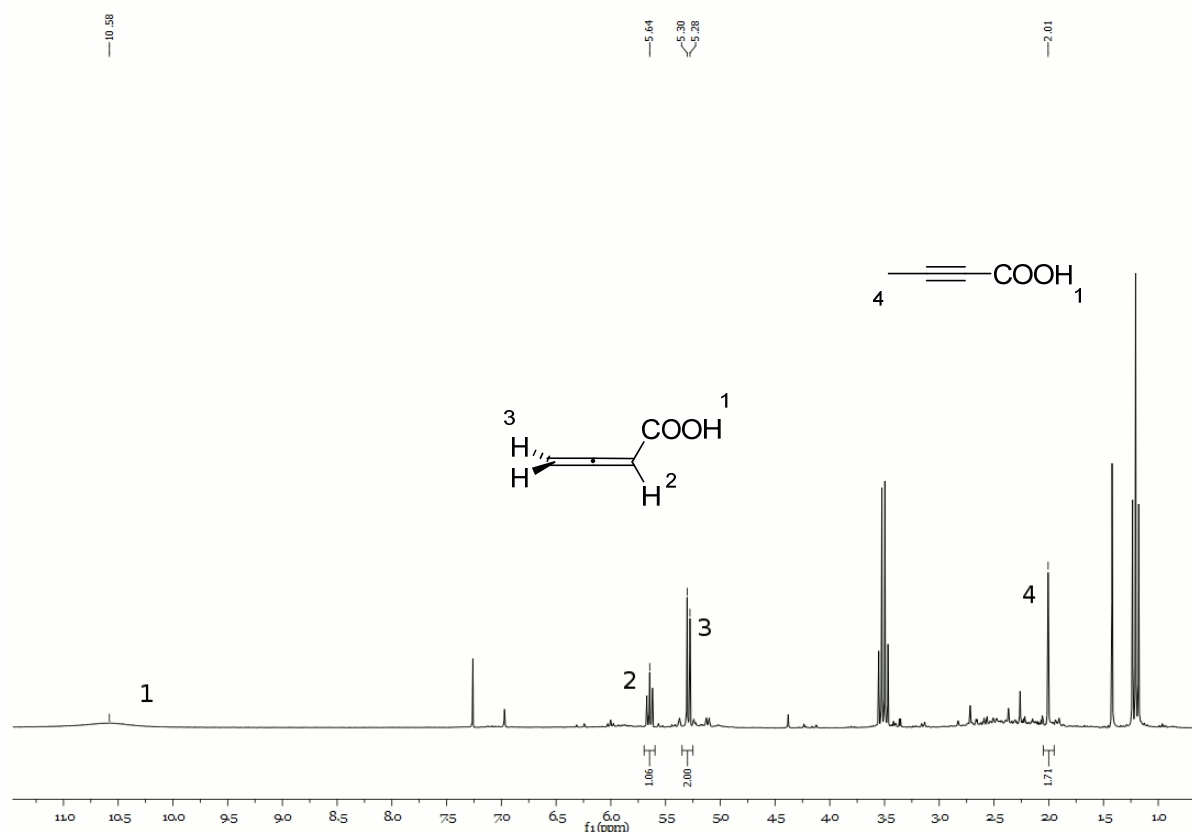
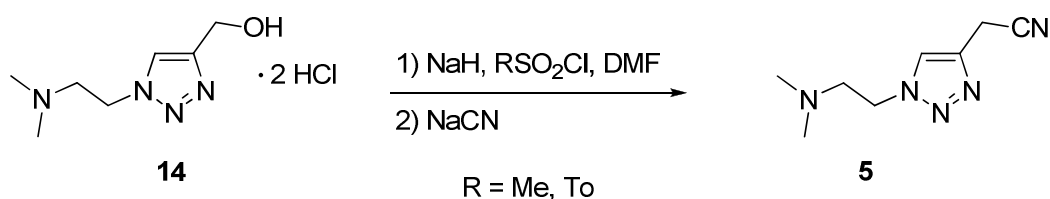


Abbildung 24: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Allens **20**, verunreinigt mit But-2-insäure (**21**) und Diethylether, aufgenommen in CDCl_3 (250.132 MHz, 27 °C).

Nachdem diese Versuche, alternative Alkine als Edukte in der CuAAC einzusetzen, nicht geglückt waren, wurde mit den oben erwähnten Mesyl- bzw. Tosylderivaten **4** weitergearbeitet. Für die Umsetzung zum gewünschten Nitril **5** sollten diese Substanzen mit einem Cyanidsalz in einer nucleophilen Substitution umgesetzt werden. Hierfür wurden als Lösemittel Acetonitril, Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid getestet. In letzteren beiden Fällen wurde das gewünschte Produkt erhalten; da die vorherige Reaktion schon in Dimethylformamid stattfindet, wurde eine Eintopfsynthese vom Alkohol **14** zum Nitril **5** entwickelt (Schema 24).



Schema 24: Synthese des Nitrils **5** ausgehend vom Alkohol **14**.

Wie bereits oben geschildert, tritt auch bei dieser Synthese das Problem auf, dass sich das verwendete Lösemittel, *N,N*-Dimethylformamid, nicht vollständig entfernen bzw. das Rohprodukt, ein rötliches Öl, nicht weiter aufreinigen lässt. Somit konnte auch bei dieser Reaktion keine Ausbeute bestimmt werden, da das Produkt nicht in Reinsubstanz erhalten werden konnte. .

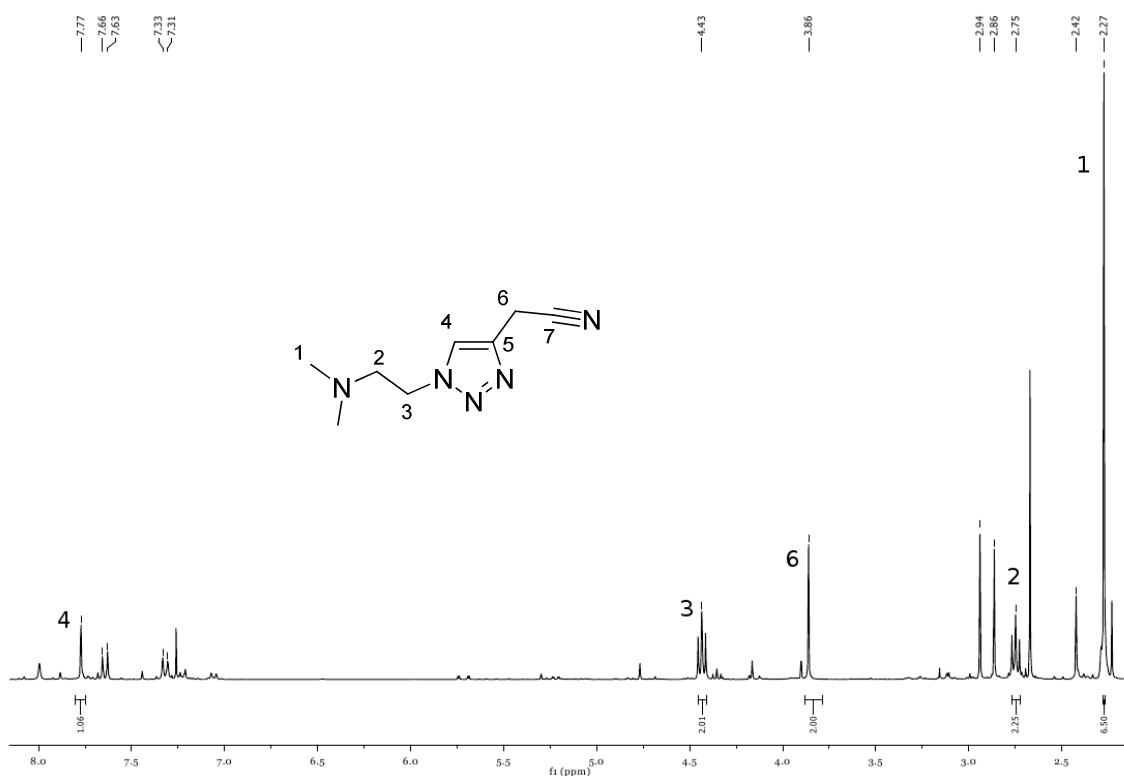
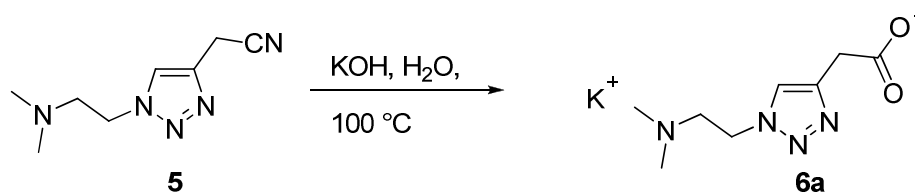


Abbildung 25: ¹H-NMR-Spektrum des Nitrils **5**, verunreinigt mit Resten des *p*-Toluolsulfonsäurechlorids und Dimethylformamid, aufgenommen in CDCl₃ (300.190 MHz, 27 °C).

Das ¹H-NMR-Spektrum ähnelt vom Aufbau dem des Mesyl- bzw. Tosylsubstituierten Triazols **4**, die Signale sind aber alle etwas ins Hochfeld verschoben (Abbildung 25). Zudem sind im Spektrum Reste der Toluolsulfonsäure sowie Signale des *N,N*-Dimethylformamid erkennbar. Diese Verunreinigungen sollten aber wiederum den nächsten Schritt des Syntheseplans, die Verseifung der Nitrilfunktion, nicht stören, deswegen wurde mit dem erhaltenen Rohprodukt weitergearbeitet.

Bei der anschließenden Hydrolyse zur gewünschten Carbonsäure **6** stand man dem Problem gegenüber, dass sich das Produkt als Zwitterion vermutlich sehr gut in Wasser lösen würde, vor allem da das Triazol **3** an sich schon sehr hydrophil ist.

Deshalb wurde zunächst versucht, auf Wasser als Lösemittel zu verzichten und die Verseifung in Ethanol mit gepulvertem Kaliumhydroxid durchzuführen, es wurde jedoch kein Produkt erhalten. Anschließend wurde die Reaktion in Wasser durchgeführt, hierbei konnte das Carboxylat **6a** erhalten werden (Schema 25).



Schema 25: Verseifung des Nitrils **5** im basischen Milieu zum Carboxylat **6a**.

Bei ersten Versuchen verlief die Reaktion nie sauber, es wurde zusätzlich zur Säure immer Alkohol **3** zurückerhalten, beide Stoffe in ungefährem Verhältnis 1:1. Wie dies zustande kommt, konnte nicht geklärt werden. Es wäre möglich, dass es sich zum Beispiel um einen nucleophilen Angriff von Hydroxidionen handelt und dass das Cyanid als Abgangsgruppe fungiert. In der Reaktionslösung konnten jedoch keine Cyanidionen nachgewiesen werden, wobei eventuell vorhandene sich unter den gegebenen Bedingungen wahrscheinlich zersetzt hätten.

Nachdem die Reaktion anschließend immer in entgastem Wasser unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt wurde, wurde nur noch die Säure **6** ohne Nebenprodukt erhalten. Da es sich bei dieser um ein, wie bereits erwähnt, sehr hydrophiles Zwitterion handelt, verblieb es bei der Aufarbeitung in der wässrigen Phase und konnte nicht einfach mit organischen Lösemitteln extrahiert werden. Es wurden verschiedene Versuche unternommen, die Säure zu isolieren. Zum einen wurde die wässrige Phase neutral gestellt, und anschließend mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde anschließend eingengt und mit Ether versetzt; auf diese Weise ließen sich in einem Fall kleine Mengen der Säure erhalten, ein Spektrum ist in Abbildung 26 dargestellt.

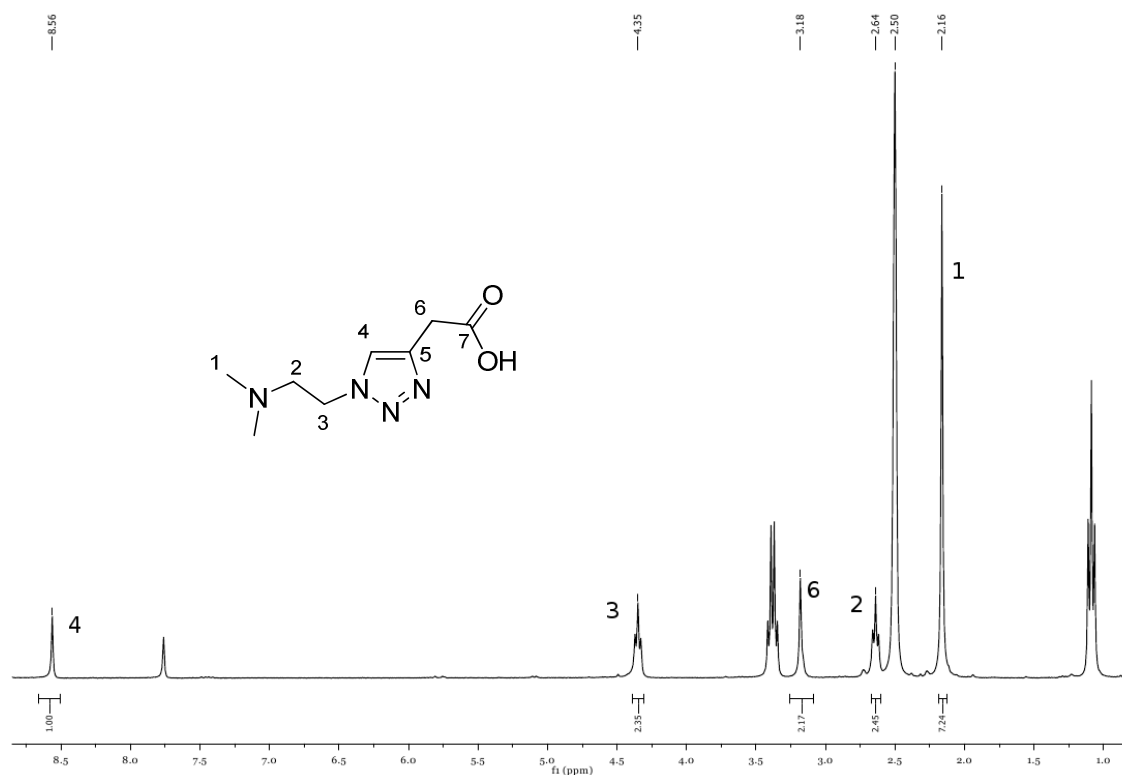


Abbildung 26: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Carbonsäure **6**, verunreinigt mit Diethylether, aufgenommen in $\text{d}_6\text{-DMSO}$ (300.510 MHz, 27 °C).

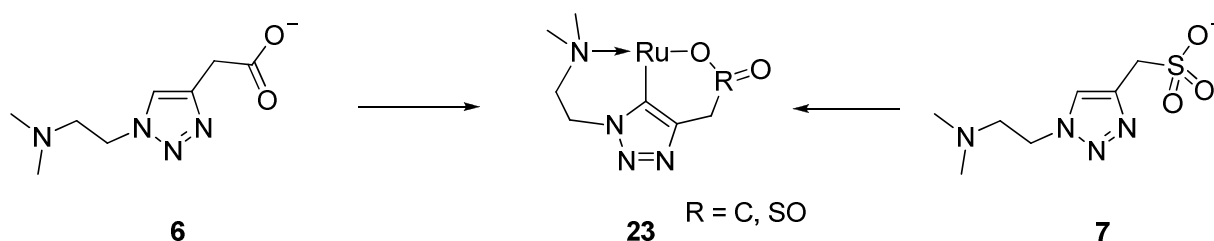
Da es sich bei der Säure um einen äußerst hygroskopischen Feststoff handelt konnten auf diese Weise nur geringe Mengen isoliert werden, da die restliche Substanz in der wässrigen Phase verblieb. Deswegen wurde zum anderen die basische, wässrige Phase eingengt und anschließend zum Beispiel mit einem Soxhlett-Extraktor unter Verwendung von Dichlorethan als Lösemittel oder mit Dimethylsulfoxid unter Rückflussbedingungen extrahiert; auch auf diesem Wege konnten nur Kleinstmengen an Substanz erhalten werden. Nachdem die Synthese langwierig und aufgrund der Verwendung von Natriumcyanid sehr giftig war, wurde größeres Augenmerk auf die Synthese des Sulfonats **7** gelegt, das als Ligand dem Carboxylat **6** ähnliche Eigenschaften aufweisen sollte.

Für die Synthese des Sulfonats **7** wurde das Mesyl- bzw. Tosylat **4** mit Natriumsulfit umgesetzt, analog der Verseifung des Nitrils **5**, in entgastem Wasser unter Schutzgas- und Rückflussbedingungen. Da auch hier als Produkt wiederum ein Zwitterion entsteht, das sehr hydrophil ist, treten die gleichen Schwierigkeiten bei den Reinigungsschritten des Rohprodukts auf wie bei der Carbonsäure **6**.

Dazu wurde das Rohprodukt **7** der Umsetzung mit Natriumsulfit mit Tetraphenylphosphoniumbromid in Wasser unter Rückflussbedingungen umgesetzt und dann das so entstandene Salz mittels Dichlormethan extrahiert; weil bei der Reaktion aber Rohprodukte, wie oben erwähnt verunreinigt mit Edukt und Lösemittel, eingesetzt werden, wird Tetraphenylphosphoniumbromid stets im Überschuss eingesetzt. Dieser Überschuss ließ sich aus dem Edukt nicht mehr entfernen. Da das Rohprodukt **7a** aus organischem Lösemittel erhalten wird, ist es jedoch leichter zu trocknen und lässt sich so besser für Folgereaktionen, die unter Ausschluss von Wasser durchzuführen sind, einsetzen.

6.2.3. Synthese der Komplexe

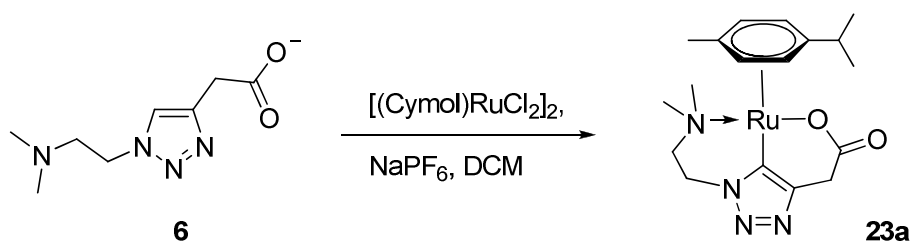
Ziel dieser Arbeit war es, bei den erhaltenen tridentaten Liganden die 5-Position des 1,2,3-Triazolringes zu deprotonieren und dort Ruthenium einzufügen, um einen Komplex zu erhalten, der als Katalysator aktiv in der Olefinmetathese ist (Schema 27).



Schema 27: schematischer Reaktionsweg zu den gewünschten Rutheniumkomplexen **23**.

Ein generelles Problem stellte wie oben berichtet die Ligandensynthese dar, die über mehrere Schritte in geringer Ausbeute verlief und zudem nur Rohprodukte lieferte. Mit diesen wurde nun versucht, ein Metall an den 1,2,3-Triazolring zu substituieren. Bei ähnlichen Pincerliganden auf Basis von 1,2,3-Triazolen war eine Deprotonierung

in 5-Position mit Triethylamin erfolgreich, bei den in dieser Arbeit verwendeten Systemen jedoch nicht.^[55c] Bei 1,2,3-Triazolen im Allgemeinen sollte diese Position gut mit *n*-Butyllithium zu deprotonieren sein, doch auch dessen Verwendung erzielte kein positives Ergebnis.^[81] Des Weiteren wurde zur Deprotonierung noch Lithiumdiisopropylamid, Methyllithium, Natriumbis(trimethylsilyl)amid und Kaliumhydrid getestet, diese Versuche waren jedoch auch nicht erfolgreich.^[82] Nachdem ein breites Spektrum an Basen kein gewünschtes Produkt geliefert hatte, wurde versucht, die Eigenschaft von Ruthenium zur C,H-Insertion zu nutzen. Analog zu einer Vorschrift von van Koten et al. wurde das Carboxylat **6** mit Dichloro(*p*-cymol)ruthenium(II)dimer als Rutheniumprecursor unter Zusatz von Natriumhexafluorophosphat, das der Chloridabstraktion dienen soll, in Dichlormethan bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 28).^[83]



Schema 28: getestete Umsetzung des Carboxylats **6** mit Dichloro(*p*-cymol)ruthenium(II)dimer in Dichlormethan zum Zielkomplex **23a**.

Nach der Umsetzung und anschließendem Umkristallisieren wurden Kleinstmengen eines Feststoffes erhalten, bei dem im Massenspektrum Signale detektierbar waren, die zum Rutheniumkomplex **23a** passen, sowohl von dem *m/z*-Verhältnis wie auch vom Isotopenmuster.

Im ¹H-NMR-Spektrum der erhaltenen Substanz ist dort, wo sich im Edukt ein Singulett der Methylengruppe zwischen Heterocyclus und Carboxylfunktion befindet, ein Doppelduplett erkennbar mit einer Kopplung von 15 Hz, die nach Auswertung des C,H-COSYs einem CH₂-Kohlenstoff zuzuordnen ist; dieser Betrag würde gut zu einer geminalen Kopplung der, nach einer Bindung der Carboxylgruppe an Ruthenium diastereotope, Wasserstoffatome passen. Auch die Intensitäten passen sowohl zueinander wie auch zu den Signalen, die die Ethylenbrücke vom Triazolring zur Aminfunktion erzeugt (Abbildung 28).

Im Aromatenbereich sind aufgrund des *p*-Cymolliganden sehr viele Signale vorhanden, so dass sich nicht sagen lässt, ob die 5-Position deprotoniert ist. Weitere Aufreinigungsschritte führten zu keinem Ergebnis; da die Synthese von Ligand **6** giftig und wenig ertragreich ist, wurden weitere Versuche mit dem Sulfonat **7** gemacht. Bei diesem kam es mit oben beschriebenem Syntheseweg zu keiner Reaktion, lediglich das Edukt wurde reisoliert.

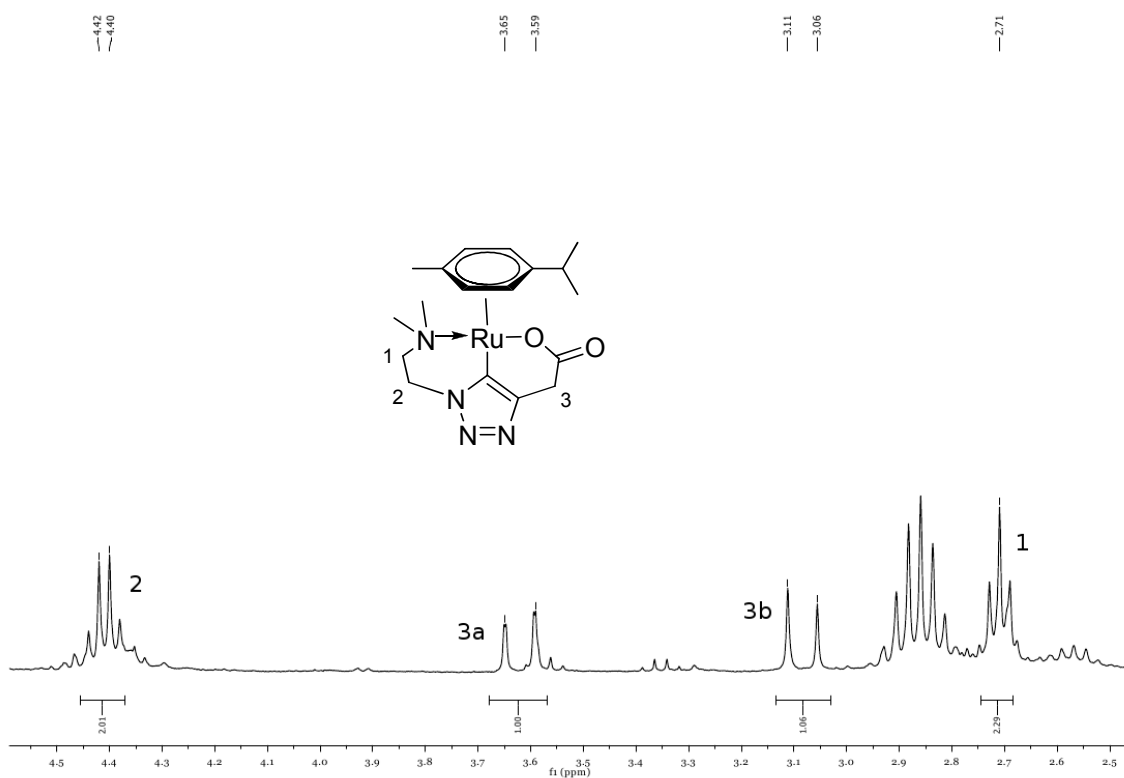
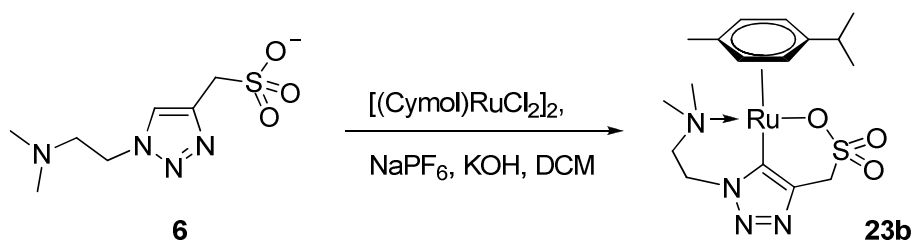


Abbildung 28: Ausschnitt aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des postulierten Komplexes **23a**, aufgenommen in CD_2Cl_2 (300.510 MHz, 27 °C).

Deshalb wurde zusätzlich Kaliumhydroxid als Base hinzugefügt, wie es bei analogen Reaktionen in verschiedenen Publikationen beschrieben wird (Schema 29).^[84]

Nach Umsetzung der Reaktanden bei Raumtemperatur konnte ein gelber Feststoff als Rohprodukt isoliert werden, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Hinweise auf die gewünschte Verbindung **23b** gibt (Abbildung 29). Wie der Ausschnitt des Spektrums zeigt sind die Signale der Ethylenbrücke (1,2) erkennbar sowie die der Sulfongruppe benachbarte Methyleneinheit (3), die wiederum zu einem Doppelduplett aufspaltet.



Schema 29: Getestete Umsetzung des Sulfonats **7** mit Dichloro(*p*-cymol)ruthenium(II)dimer in Dichlormethan zum Zielkomplex **23b**.

Außerdem sind bei 5.5 ppm – 6.1 ppm die Signale der aromatischen Wasserstoffatome des *p*-Cymolrings (Ar) in korrekten Intensitäten erkennbar und zudem mit einer Aufspaltung, die auf vier nicht äquivalente Wasserstoffatome hindeutet. In einem aufgenommenen FAB-Massenspektrum ist einer der Peaks mit den stärksten Intensitäten der Massenpeak des Zielkomplexes, mit korrektem Isotopenmuster. Weitere Aufreinigungsversuche des Rohprodukts, etwa durch Umkristallisieren oder Säulenchromatographie, erzielten jedoch kein positives Ergebnis.

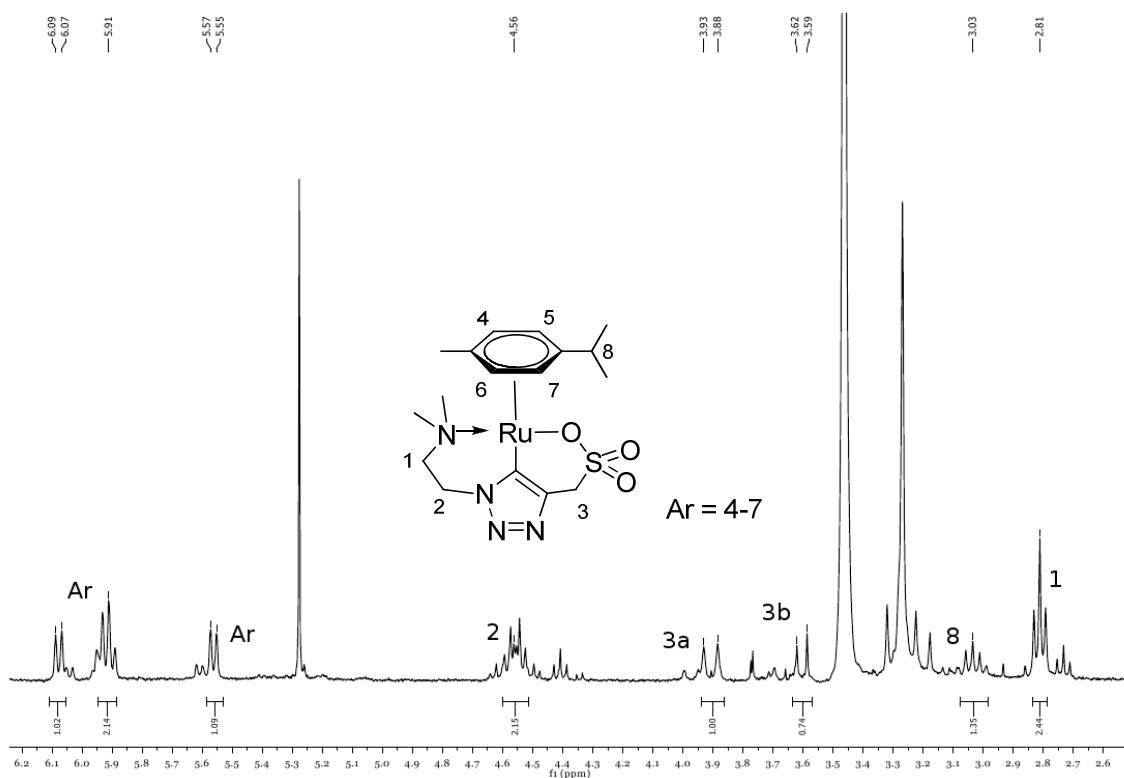


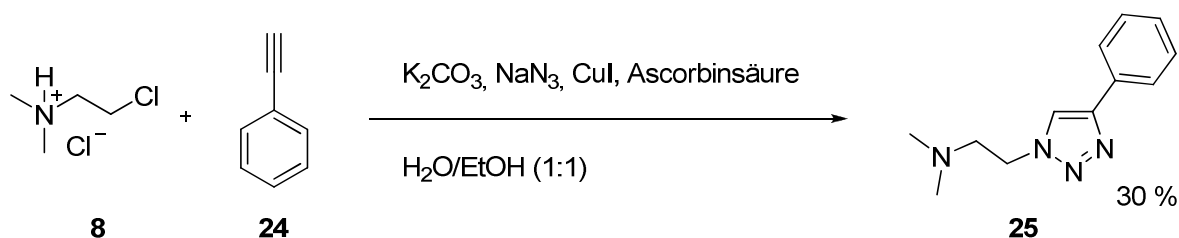
Abbildung 29: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum des postulierten Komplexes **23b**, aufgenommen in CDCl_3 (300.510 MHz, 27 °C).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es Hinweise darauf gibt, dass die Umsetzungen der beiden 1,2,3-Triazole **6** und **7** mit dem Dichloro(*p*-cymol)ruthenium(II)-dimer unter unterschiedlichen Bedingungen mit großer Wahrscheinlichkeit die gewünschten Komplexe lieferten, jedoch verliefen die Reaktionen nicht sauber und die Rohprodukte waren nicht leicht aufzureinigen. Zudem wurde die Synthese der Komplexe dadurch erschwert, dass die Liganden aufgrund von Schwierigkeiten in der Synthese nur in Kleinstmengen und zudem unrein vorhanden waren.

6.3. Synthese von 1-(*N,N*-Dimethylaminoethyl)-4-phenyl-1,2,3-triazol als Referenzsystem

6.3.1. Synthese von 1-(*N,N*-Dimethylaminoethyl)-4-phenyl-1,2,3-triazol

Da die Synthese der möglichen Liganden **6** und **7** langwierig war, wurde ein Referenzsystem synthetisiert, um Studien über die Deprotonierung der 5-Position durchzuführen. Dieses besitzt auch die *N,N*-Dimethylaminoethyleinheit am N1-Stickstoff, jedoch verfügt es über einen Phenylring in 4-Position. Dadurch ist die Substanz hydrophober und somit leichter in Reinsubstanz zu isolieren. Sie wurde analog zum oben erwähnten Triazolgrundkörper mittels einer CuAAC hergestellt (Schema 30).



Schema 30: Synthese des 1-(*N,N*-Dimethylaminoethyl)-4-phenyl-1,2,3-triazols (**25**).

Das Produkt konnte mit einer Ausbeute von 30% als farblose Kristalle erhalten werden und wurde vollständig charakterisiert, inklusive einer Einkristallröntgenstrukturanalyse (Abbildung 30).

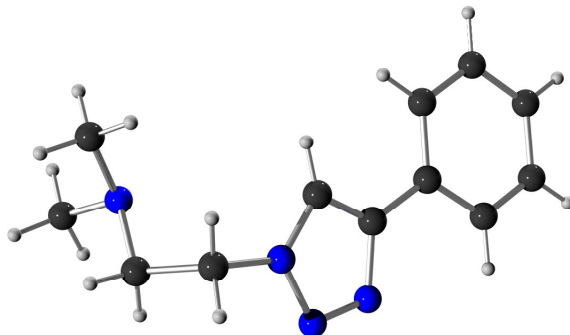


Abbildung 30: Kugel-Stab-Modell der Einkristallröntgenstrukturanalyse des 1-(*N,N*-Dimethylaminoethyl)-4-phenyl-1,2,3-triazols (**25**).

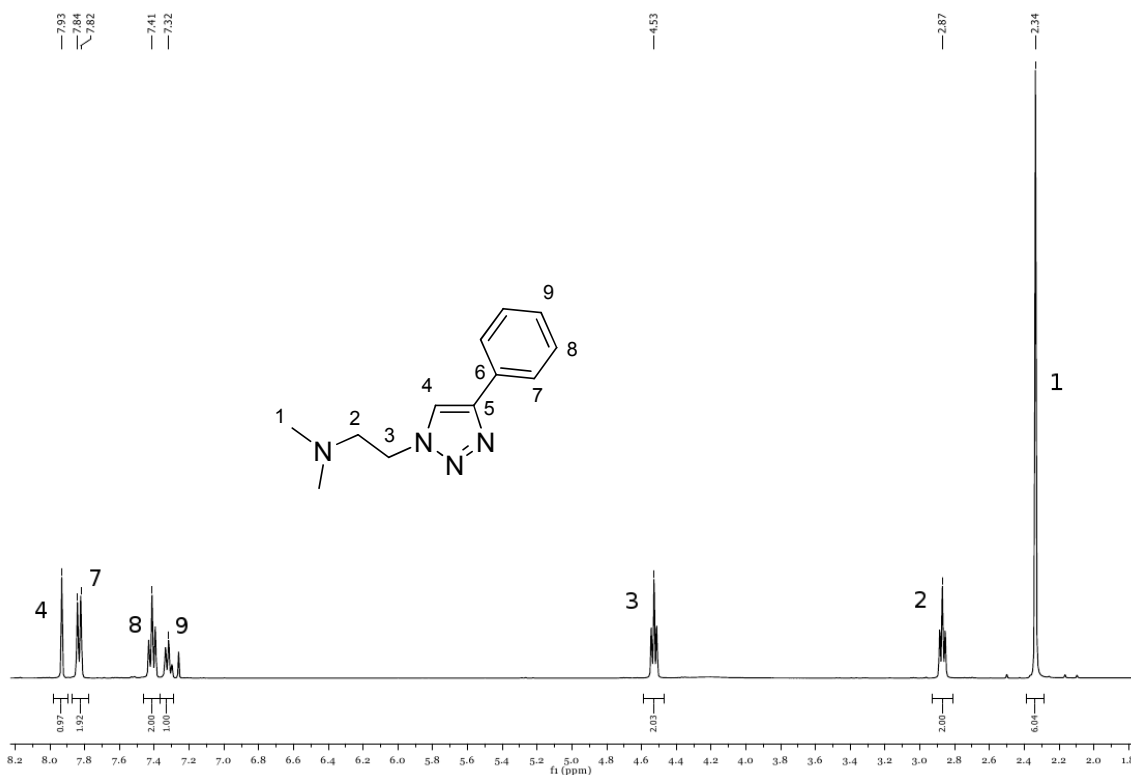
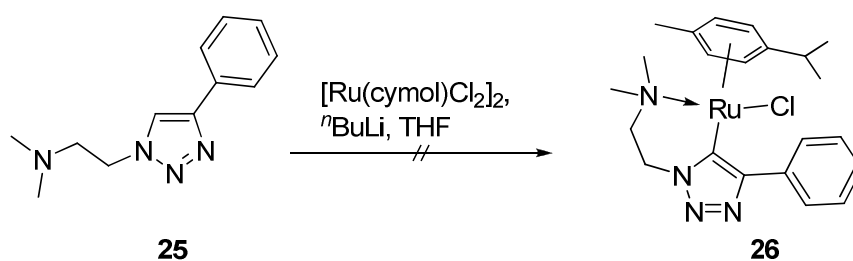


Abbildung 31: ¹H-NMR-Spektrum des 1-(*N,N*-Dimethylaminoethyl)-4-phenyl-1,2,3-triazols (**25**), aufgenommen in CDCl₃ (300.510 MHz, 27 °C).

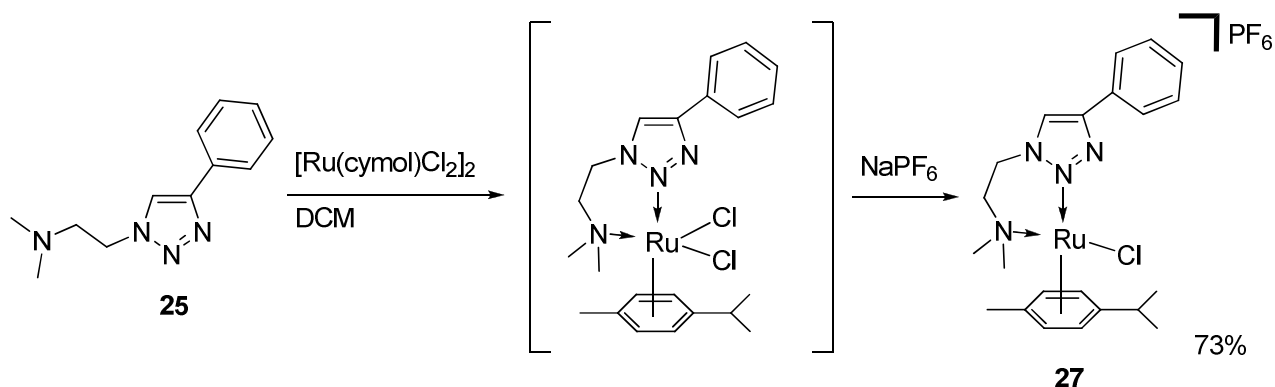
6.3.2. Synthese der Komplexe

Zuerst wurde versucht, das Triazol **25** mit *n*-Butyllithium zu deprotonieren (Schema 31).^[81] Hierbei wurde ein Produktgemisch isoliert, es kommt wahrscheinlich zu einer Vielzahl an Reaktionen aber zu keiner selektiven Deprotonierung des Wasserstoffatoms des 1,2,3-Triazolrings. Deswegen wurde auch hier unter analogen Reaktionsbedingungen wie oben versucht durch C,H-Aktivierung die 5-Position des 1,2,3-Triazolringes mit Ruthenium zu substituieren.



Schema 31: Versuchte Synthese des Rutheniumkomplexes **26**.

Statt des erwarteten Komplexes **26** wurde jedoch der Komplex **27** erhalten. Wie in Schema 32 dargestellt, wird durch Zusatz des Natriumhexafluorophosphats ein Chloridligand abstrahiert.



Schema 32: Wahrscheinlicher Reaktionsweg zum Rutheniumkomplex **27**.

Die vermutete Struktur wird durch Elementaranalyse, Massen- und NMR-Spektren gestützt (Abbildung 32). Im Protonenspektrum ist gut erkennbar, dass die Methylgruppen (1,1') am Aminstickstoff nicht mehr äquivalent und zudem stark Richtung Tieffeld verschoben sind, und dass auch die Aufspaltungen der Protonen der Ethenbrücke (2,3) komplizierter geworden sind. Außerdem haben sich die Signale des *p*-Cymol-Liganden verändert, die Methylgruppen der Isopropylgruppen (16) spalten nun in zwei Dupletts auf. Zudem ist das Triazol-H (4) deutlich erkennbar, es fand also keine C,H-Insertion statt, das Signal ist jedoch in Richtung Tieffeld verschoben und bestätigt so die Bindung des Metalls.^[85] Interessanterweise wird das Ruthenium vermutlich über den elektronenärmeren N2-Stickstoff koordiniert. Der erfolgreiche Austausch eines Chloridanions gegen ein schwächer koordinierendes Hexafluorophosphatanion wird mittels ³¹P-NMR gezeigt, in dem ein Septett bei -144 ppm erkennbar ist.

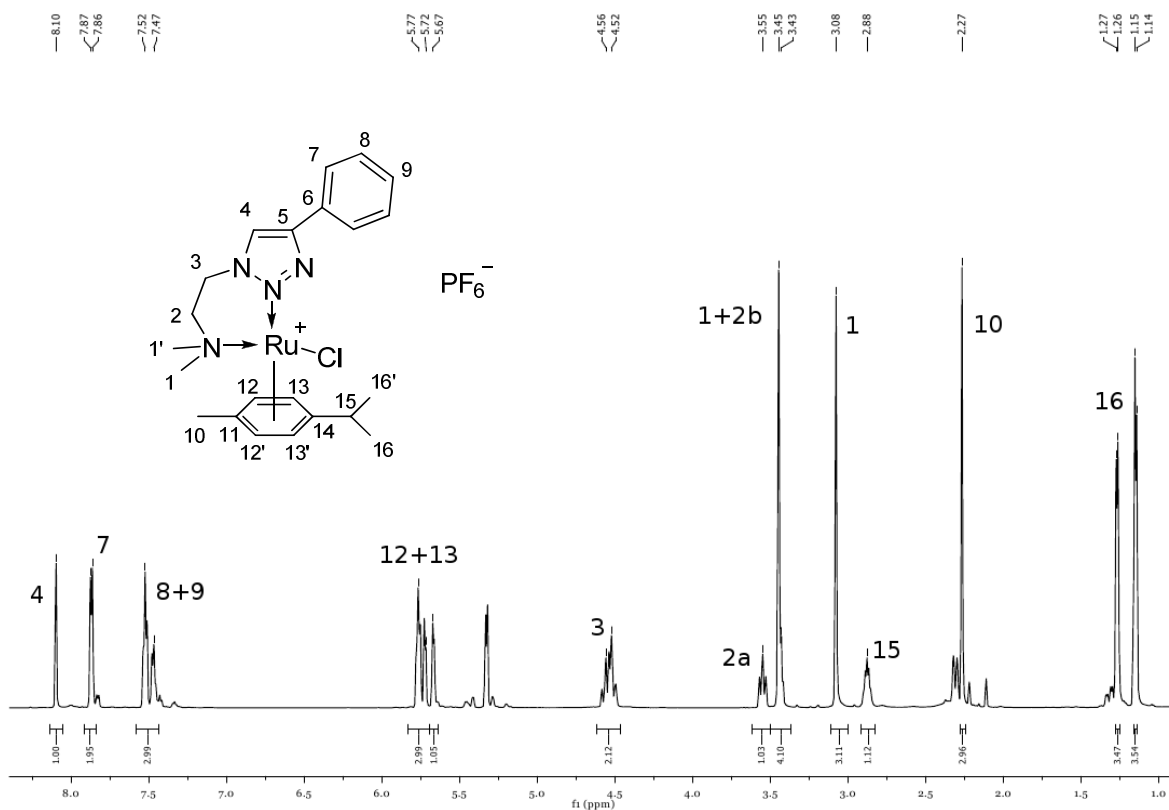
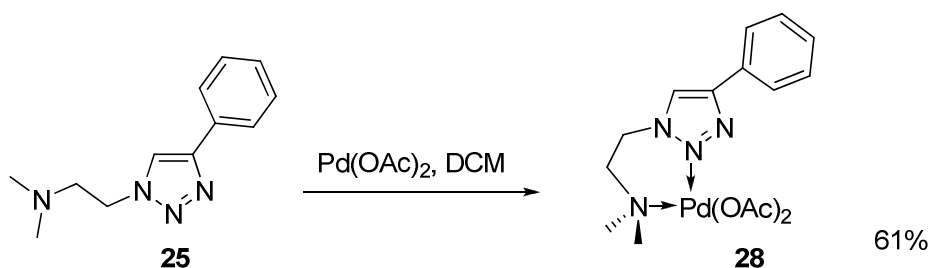


Abbildung 32: ¹H-NMR-Spektrum des Rutheniumkomplexes **27**, aufgenommen in CD₂Cl₂ (300.510 MHz, 27 °C).

Nach Ruthenium wurde die Reaktion noch mit Palladium und Platin als weitere zweiwertige Übergangsmetalle durchgeführt. Für die Reaktion mit Palladium wurde zuerst Palladium(II)chlorid als Precursor unter gleichen Reaktionsbedingungen getestet. Da das Salz jedoch in Dichlormethan schwer löslich ist, verlief die Reaktion nicht sauber und es ergab sich als Produkt ein Substanzgemisch. Deswegen wurde in einem zweiten Versuch Palladium(II)acetat eingesetzt. Dieses Salz löst sich gut in Dichlormethan und aufgrund des Fehlens von Chloridanionen kann in der Reaktion auf das Natriumhexafluorophosphat verzichtet werden (Schema 33).

Nach Rühren der Reaktanden über Nacht bei Raumtemperatur wird die Lösung bis zur Trockene eingeeengt. Nach Umkristallisieren aus Dichlormethan/Diethylether wird der Komplex **28** in einer Ausbeute von 61% erhalten. Der Strukturvorschlag stützt sich wiederum auf NMR-, IR und Massenspektren.



Schema 33: Umsetzung des Phenyltriazols **25** mit Palladium(II)acetat zum Komplex **28**.

Im ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes erkennt man, dass die Methylgruppen (1,1') am Aminstickstoff des 1,2,3-Triazols nun zwei Signale ergeben, die beide im Vergleich zum Edukt in Richtung Hochfeld verschoben sind (Abbildung 33).

Das Signal der Acetatgruppen (11) überlappt mit dem eines der Methylengruppen (2) des Ethylenlinkers. Das Signal des Wasserstoffatoms am 1,2,3-Triazolring (4) verschiebt sich in Richtung Tieffeld von 7.97 ppm zu 8.15 ppm, beim Rutheniumkomplex **27** erscheint es bei 8.10 ppm.

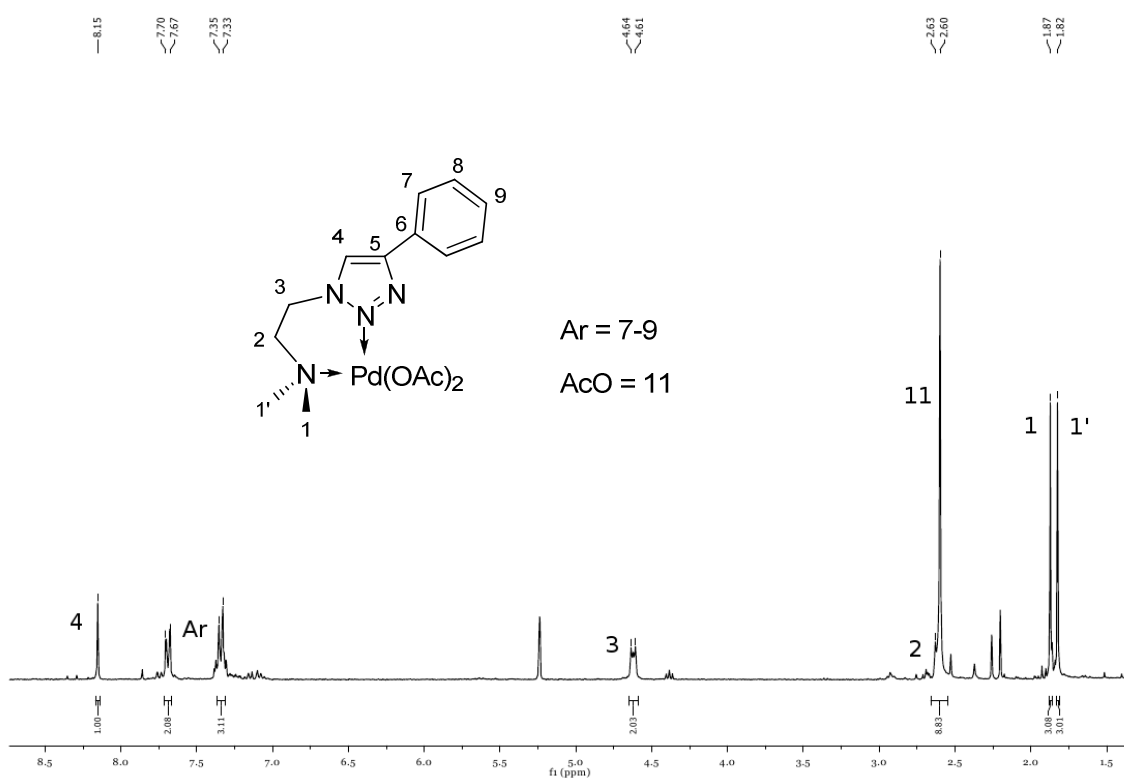


Abbildung 33: ^1H -NMR-Spektrum des Palladiumkomplexes **28**, aufgenommen in CD_2Cl_2 (400.180 MHz, 27 °C).

Im IR-Spektrum der Substanz sind für die Acetatgruppen zwei Banden bei 1630 cm^{-1} und 1372 cm^{-1} zu erkennen, diese Werte sind vergleichbar mit ähnlichen Komplexen, in denen Palladium(II)acetat auch von zwei *N*-Donorliganden koordiniert ist.^[86] Die Differenz zwischen den beiden Absorptionsbanden gibt einen Hinweis darauf, dass die Acetat-Liganden in diesem Fall unidentat und nicht verbrückend vorliegen.^[87] Die Koordination der Metalle durch den 1,2,3-Triazolring ist auch am Signal des C4-Kohlenstoffs des Heterocyclus im ^{13}C -NMR-Spektrum erkennbar. Hier verschiebt sich das Signal von 120.4 ppm im unkoordinierten Triazol **25** in Richtung Tieffeld zu 124.1 ppm bei Palladium bzw. zu 125.4 ppm bei Ruthenium.

Für die Umsetzung mit Platin wurde Platin(II)chlorid eingesetzt, auch dieses Salz ist schwerlöslich in Dichlormethan. Deswegen wurden zwei Äquivalente Pyridin hinzugegeben, um den Precursor in Lösung zu bringen. Nach Reaktion unter analogen Bedingungen konnte jedoch nur ein Gemisch der Edukte isoliert werden, zum einen das 1,2,3-Triazol, zum anderen ein Pyridin-stabilisierter Platin(II)chlorid-Komplex. Dieser Befund steht im Einklang mit Experimenten von van Koten et al., die die

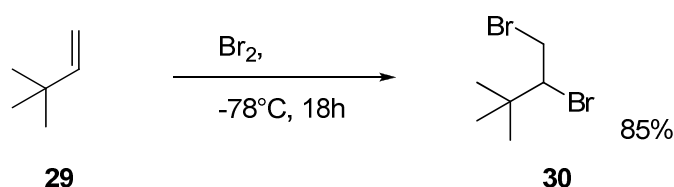
Bindungsstärke von 1,2,3-Triazolen als *N*-Donorliganden untersucht und dabei herausgefunden haben, dass ein ähnliches Triazolsystem zwar besser wie zum Beispiel Acetonitril aber schlechter wie Pyridin bindet.^[88] In weiteren Versuchen könnten deswegen noch andere Platin-Precursor getestet werden.

Abschließend lässt sich sagen, dass bei dem synthetisierten Referenzsystem **25** die C,H-Insertion zwar nicht funktioniert hat, da es sich aber nur um einen bidentaten Liganden handelt ist dieses Ergebnis nicht vollständig auf die Liganden **6** und **7** übertragbar.

6.4. Synthese der sterisch anspruchsvollen 1,2,3-Triazole

6.4.1. Synthese des *tert*-Butylacetylens

Das *tert*-Butylalkin (**31**) ist kommerziell erhältlich, jedoch nicht sonderlich preiswert. Deswegen wurde das für die anschließende CuAAC nötige Dipolarophil in zwei Schritten ausgehend von 2,2-Dimethyl-1-buten (**29**) nach einer Vorschrift von Macomber synthetisiert.^[89]



Schema 34: Darstellung des Dibromids **30**.^[89]

Im ersten Schritt wurde das flüssige Alken **29** mit elementarem Brom bei -78°C versetzt (Schema 34). Das entstandene Dibromid **30** konnte anschließend durch Destillation über eine Vigreuxkolonne bei 18 mbar vom ebenfalls gebildeten Monobromid getrennt werden und wurde in einer Ausbeute von 85% erhalten. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Substanz sind die Aufspaltungen der Protonen gut erkennbar (Abbildung 34). Vom monobromierten Produkt, das einen niedrigeren Siedepunkt als das Dibromid besitzt, konnten 4% erhalten werden. Dieses wurde jedoch nicht weiter umgesetzt.

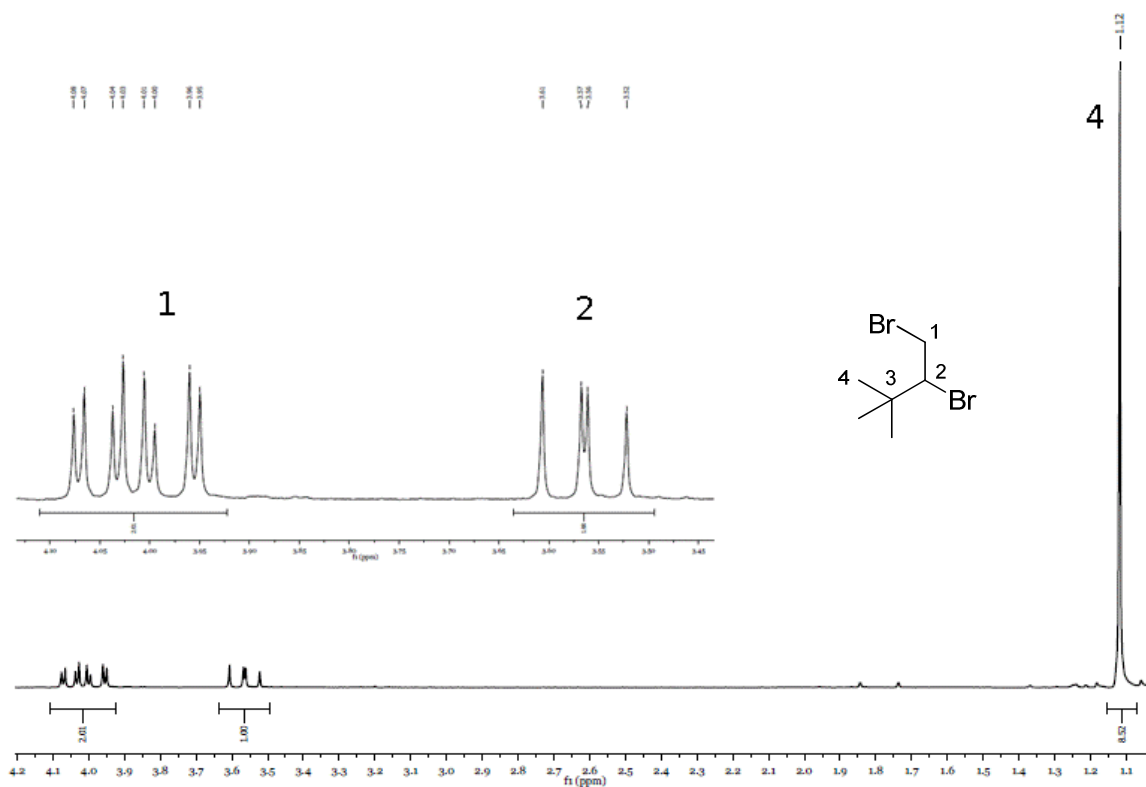
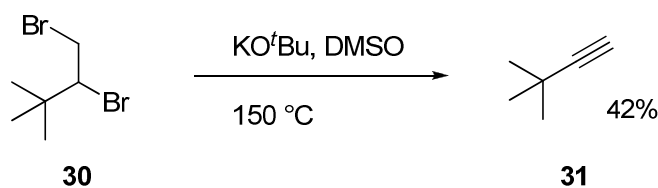


Abbildung 34: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Dibromids **30**, aufgenommen in CDCl_3 (300.132 MHz, 27 °C).

Nach erfolgreicher Bromierung folgte eine doppelte Eliminierung mit Kalium-*tert*-butanolat in Dimethylsulfoxid (Schema 35).



Schema 35: Zweifache Eliminierung des Dibromids **30** zu 2,2-Dimethyl-1-butin (**31**).^[89]

Ausgehend vom Dibromid **30** konnte eine Ausbeute von 42% erreicht werden, wodurch die Gesamtausbeute für die Synthese des Dipolarophils **31** 36% ergab.

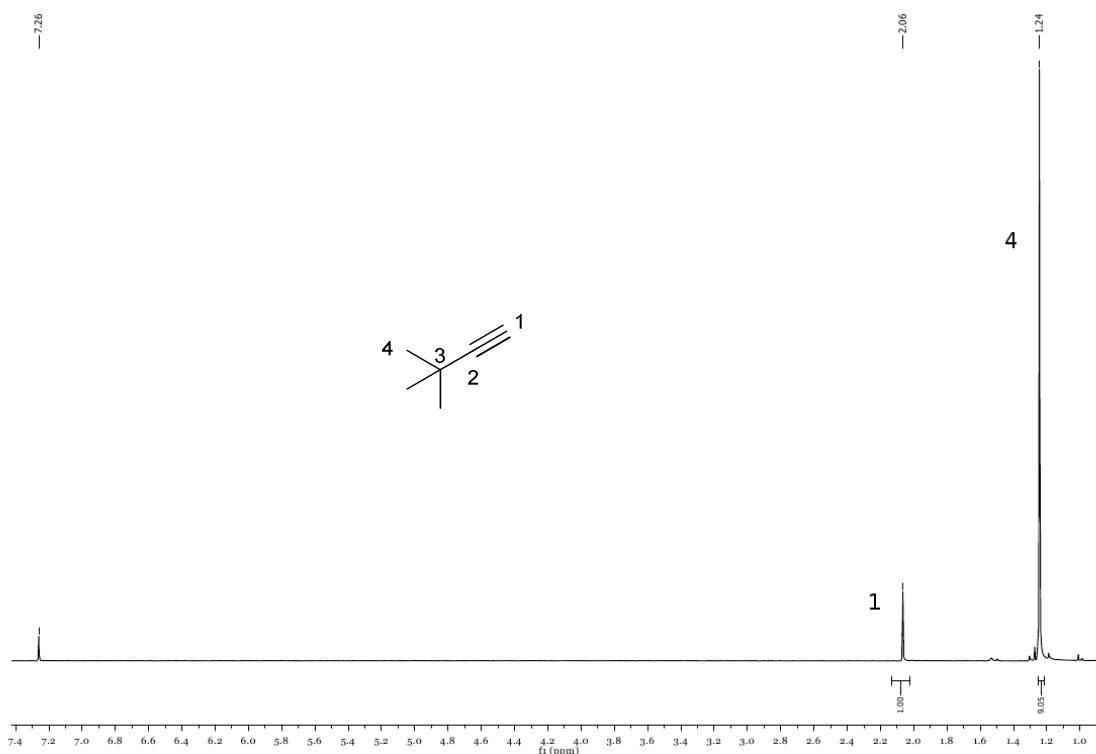
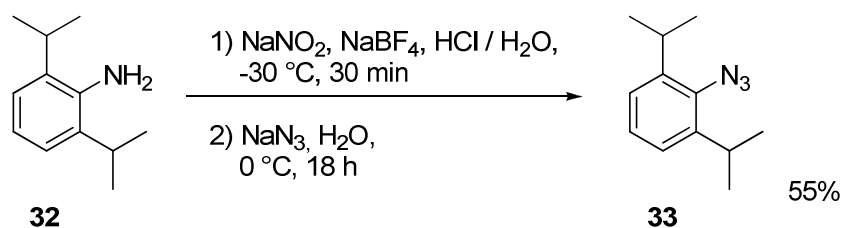


Abbildung 35: ^1H -NMR-Spektrum des *tert*-Butylacetylen **31**, aufgenommen in CDCl_3 (300.132 MHz, $27\text{ }^\circ\text{C}$).

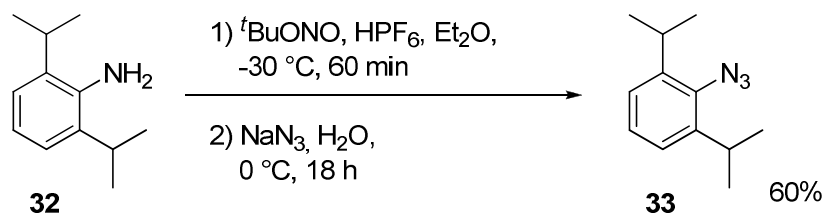
6.4.2. Synthese des 2,6-Diisopropylphenylazids

Bei der Darstellung des organischen Azids **33** wurde klassisch auf die Umsetzung von 2,6-Diisopropylanilin (**32**) zu einem Diazoniumsalz und anschließender Reaktion mit Natriumazid in Wasser zurückgegriffen. Anfangs wurde dabei die Aminogruppe des Anilins nach einer Vorschrift von Stephan et al. mit verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Natriumtetrafluorborat und Natriumnitrit bei einer Temperatur von $-30\text{ }^\circ\text{C}$ diazotiert (Schema 36).^[90]



Schema 36: Synthese des Azids **33** nach Stephan et al.^[90]

Anfangs lieferte die Reaktion gute Ausbeuten von etwa 55%, doch nach einiger Zeit ließ sich diese Ausbeute nicht mehr reproduzieren. Deswegen wurde ein neuer Weg zum Azid **33** entwickelt, bei dem die Diazoniumbildung durch die Verwendung von *tert*-Butylnitrit und Hexafluorophosphorsäure in Ether gelingt (Schema 37). Diese Syntheseroute birgt zum einen den Vorteil, dass Diethylether bei der gewünschten Temperatur von -20 °C flüssig ist; wird die Reaktionslösung wärmer, dann zersetzt sich das Diazoniumsalz.^[91] Zum anderen kann das Zwischenprodukt mit Diethylether säurefrei gewaschen werden, ohne dass die Gefahr besteht, dass sich ein Teil des Salzes im Lösungsmittel beim Reinigen löst, wie es bei Wasser der Fall ist.



Schema 37: Neue Syntheseroute zum Azid **33**.

Mit der optimierten Methode konnte wieder eine Ausbeute von etwa 60% erzielt werden. Die genaue Ausbeute kann nicht bestimmt werden, da das Rohprodukt aus sicherheitstechnischen Gründen nicht weiter aufgereinigt wird; es enthält somit noch Reste des Lösemittels, Diethylether, und gebildetes Nebenprodukt, wahrscheinlich ein Phenolderivat (Abbildung 36). Diese Verunreinigungen stören aber bei der weiteren Umsetzung in der CuAAC nicht.

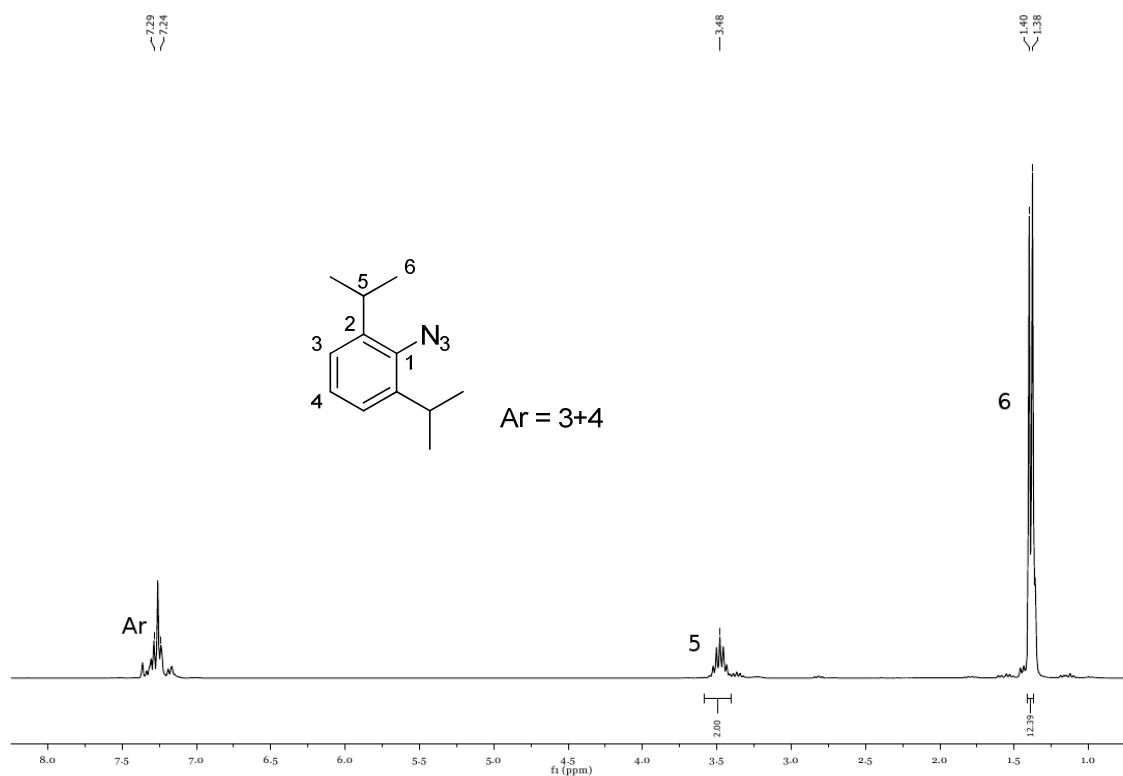
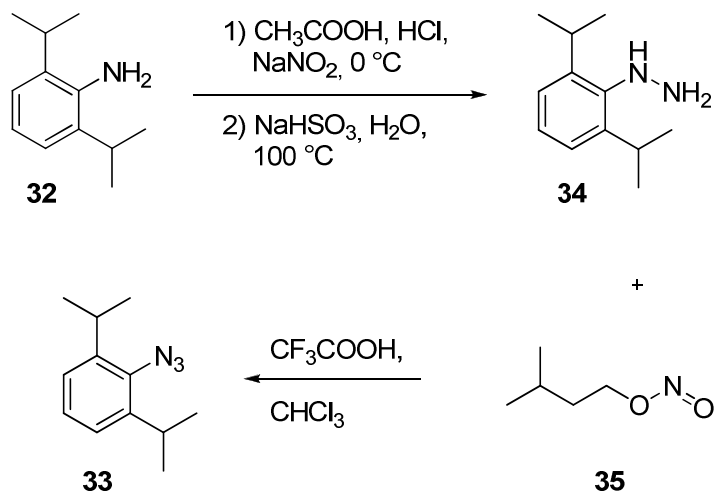


Abbildung 36: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 2,6-Diisopropylphenylazids **33**, aufgenommen in CDCl_3 (300.510 MHz, 27 °C).

Es wurden des weiteren Versuche gemacht, die Verwendung von Natriumazid bei der Herstellung des 2,6-Diisopropylphenylazids (**33**) zu umgehen, indem zuerst das Hydrazin **34** hergestellt wird und dieses dann mit einem organischen Nitrit, wie zum Beispiel Isoamylnitrit (**35**), zum gewünschten Produkt umgesetzt wird. Die Synthese zum Hydrazin wird nach Vorbild einer Vorschrift von Condon et al. durchgeführt, die weitere Umsetzung mit Isoamylnitrit erfolgte analog einer Syntheseroute von Meazza et al. (Schema 38).^[92]



Schema 38: Synthese des 2,6-Diisopropylphenylazids (**33**) über das Hydrazin **34**.

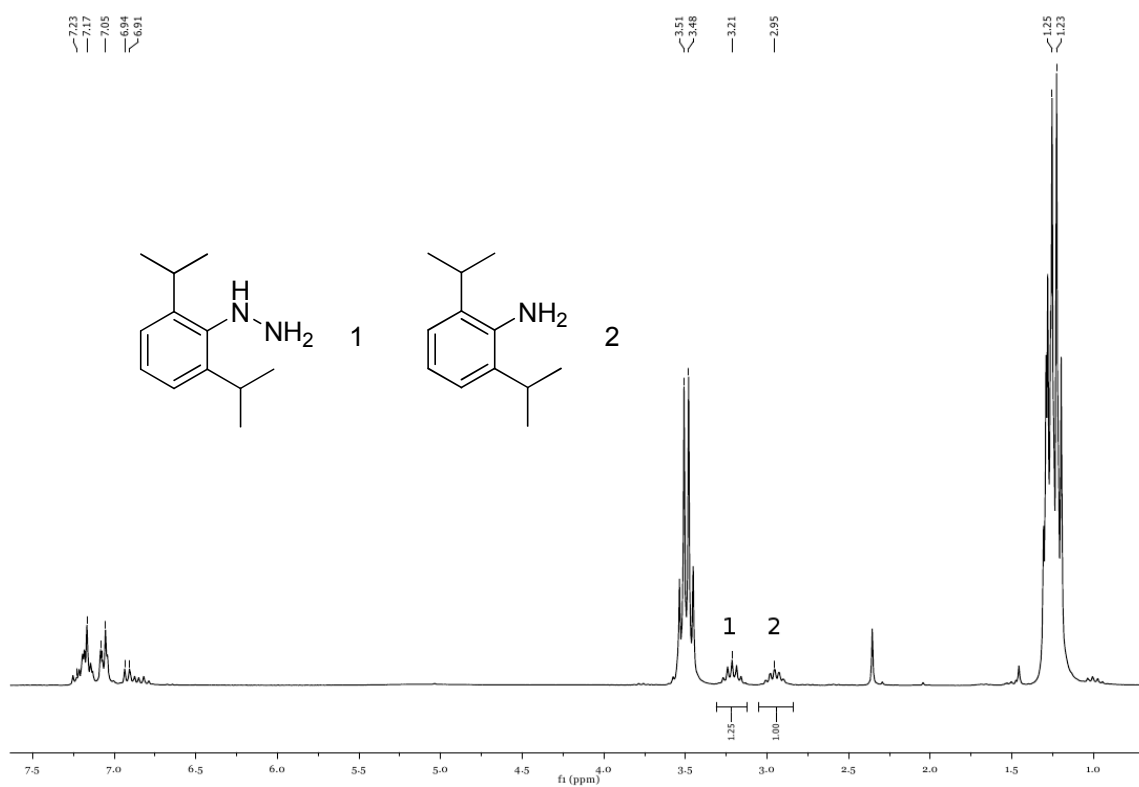


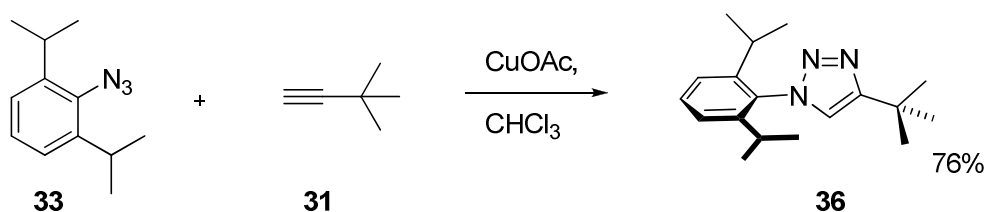
Abbildung 37: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts der Umsetzung zum Hydrazin **34**, verunreinigt mit Diethylether und 2,6-Diisopropylanilin (**32**), aufgenommen in CDCl_3 (300.132 MHz, 27°C).

Beim ersten Syntheseschritt erfolgt die Umsetzung des Edukts nicht zu 100%; deswegen sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts (Abbildung 37) noch Signale des Edukts, 2,6-Diisopropylanilin (**32**), zu erkennen. Zur Unterscheidung der Substanzen

im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eignen sich gut die Signale der Methylenprotonen der Isopropylgruppen, die zu einem Septett aufspalten; das Signal, das zum Hydrazin **34** gehört, ist von 2.95 ppm nach 3.21 ppm verschoben. Das Hydrazin **34** konnte nicht als Reinsubstanz isoliert werden, deswegen wurde das Rohprodukt mit Isoamylnitrit umgesetzt. Da in dieser Reaktion aber selektiv nur das Hydrazin weiterumgesetzt werden sollte, sollte die Verunreinigung kein Problem darstellen. Aber auch die Reaktion zum Azid **33** verlief nicht sauber, es bildeten sich Nebenprodukte, wahrscheinlich durch Zersetzung von bereits gebildetem Produkt. Nachdem beide Reaktionen insgesamt nicht sehr sauber verliefen, und somit viel Nebenprodukt und wenig Produkt erhalten wurde, wurde dieser Reaktionsweg verworfen.

6.4.3. Synthese und Derivatisierung des 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-4-(*tert*-butyl)-1,2,3-triazols

Die Durchführung der Kupfer(I)-katalysierten Azid-Alkin-Cycloaddition wurde zuerst ganz klassisch mit Kupfer(II)sulfat als Katalysator, das *in situ* durch Ascorbinsäure reduziert wird, in einem Lösemittelgemisch aus *tert*-Butanol und Wasser im Verhältnis 1:1 versucht. Nachdem diese Reaktion kein Produkt hervorbrachte, wurde Kupfer(I)acetat als Katalysator und Chloroform als Lösemittel gewählt (Schema 39). Unter diesen Bedingungen wurde das gewünschte 1,2,3-Triazol **36** in guter Ausbeute erhalten.



Schema 39: CuAAC zum 1,2,3-Triazol **36**.

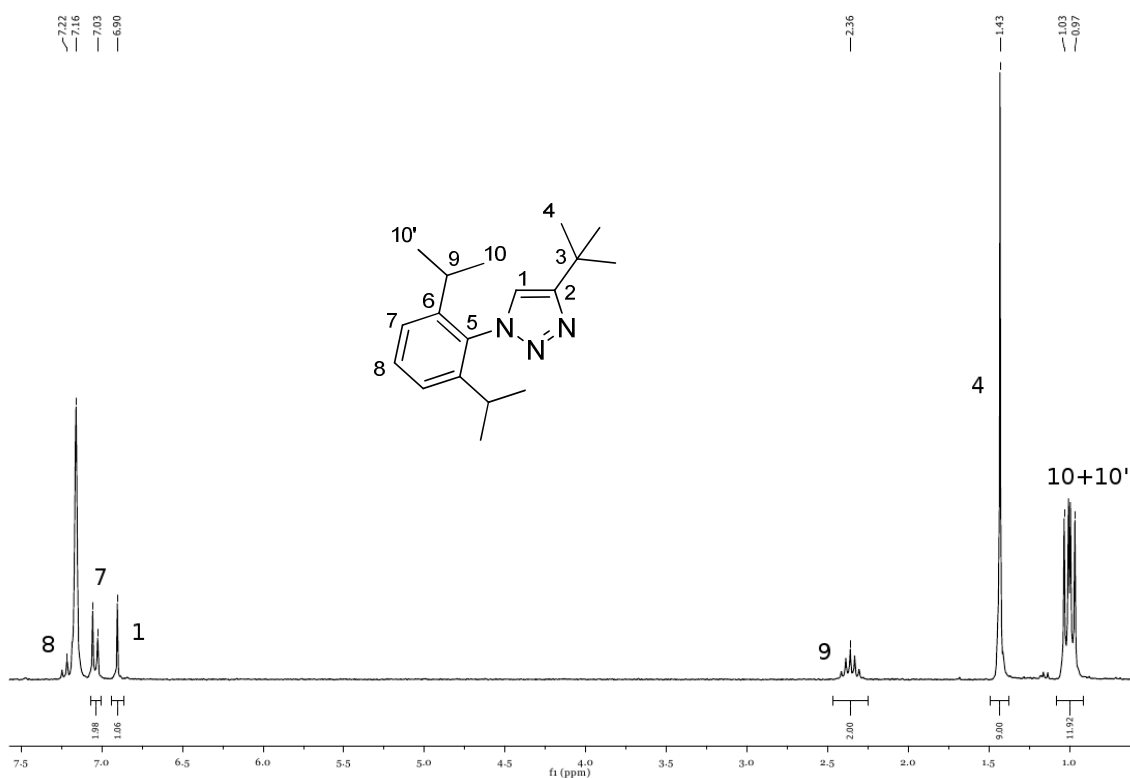


Abbildung 38: ¹H-NMR-Spektrum des 1-(2,6-Diisopropyl)-4-*tert*-butyl-1,2,3-triazols (**36**), aufgenommen in C₆D₆ (300.132 MHz, 27 °C).

Es handelt sich bei dem Produkt um einen farblosen, kristallinen Feststoff. Im ¹H-NMR-Spektrum ist gut das Wasserstoffatom am Triazolring (1) bei einer Verschiebung von 6.90 ppm zu erkennen (Abbildung 38). Zudem spaltet nun das Signal der Methylgruppen der Isopropylfunktion in zwei Dupletts (10,10') auf. Die Methylgruppen der *tert*-Butylfunktion (4) erscheinen als Singulett, die aromatischen Signale weisen das erwartete Muster, ein Triplett (8) und ein Duplett (7), auf.

Wie in der erhaltenen Einkristallröntgenstruktur in Abbildung 39 gut zu erkennen ist, sind die beiden Ringe im Molekül fast um 90 ° zueinander verdreht.

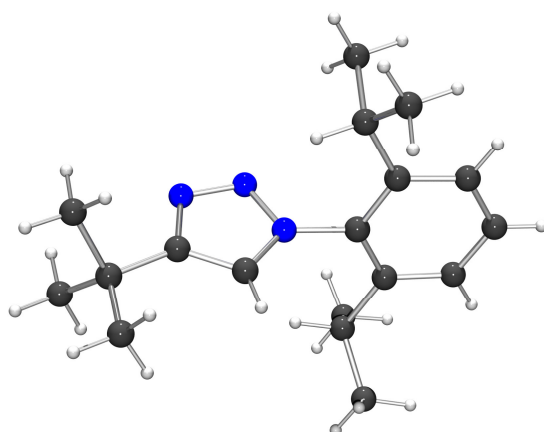
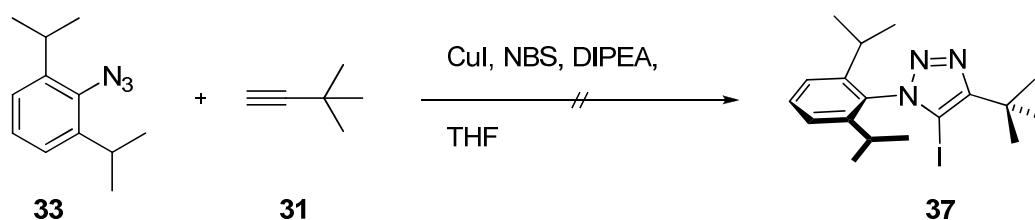


Abbildung 39: Kugel-Stab-Modell der Einkristallröntgenstrukturanalyse des 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-4-*tert*-butyl-1,2,3-triazols (**36**).

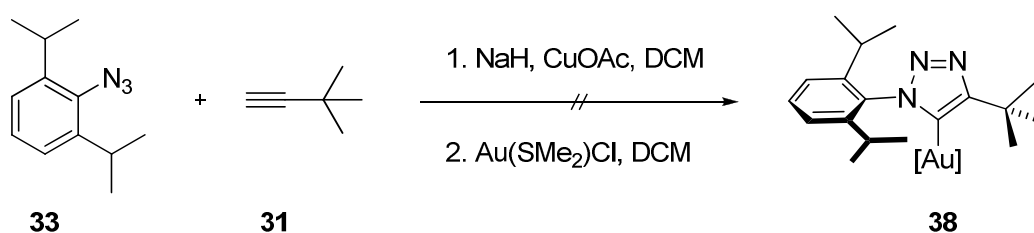
Nach der erfolgreichen Synthese des 1,2,3-Triazols **36** sollte das Wasserstoffatom in 5-Position am 1,2,3-Triazolring substituiert werden. Generell besteht die Möglichkeit, dort bereits während der Cycloaddition einen Substituenten einzuführen. Zum einen wurde deshalb versucht, nach einer Vorschrift von Zhang et al., in einer Eintopfreaktion unter der Verwendung von Kupfer(I)iodid und *N*-Bromsuccinimid als Reagentien einen Iod-Substituenten an das Kohlenstoffatom in der 5-Position zu binden (Schema 40).^[93] Dieser Versuch misslang jedoch, es wurde weder gewünschtes Produkt noch unsubstituiertes Triazol, als „normales“ Produkt der CuAAC-Reaktion, erhalten. Auch analoge Versuche mit Chlor und Brom als mögliche Substituenten nach Benhida et al. führten zu keinem Ergebnis.^[94]



Schema 40: Versuchte CuAAC zum Iodtriazol **37** nach Zhang et al..^[93]

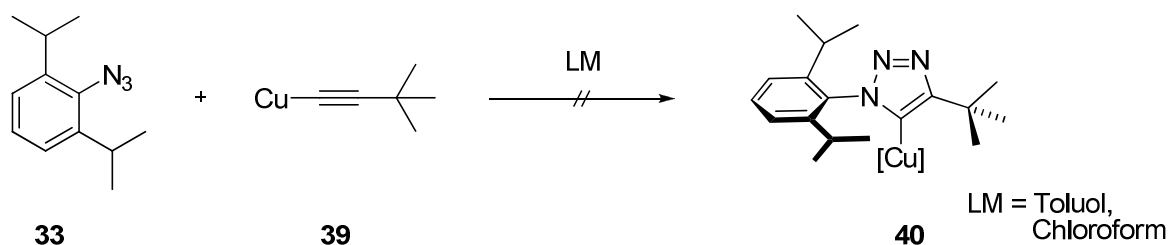
Eine mögliche Erklärung dafür, dass kein Produkt erhalten wurde, könnte sein, dass sich für die hier verwendeten Edukte Kupfer(I)iodid generell als Katalysator nicht eig-

net, da er auch unter der Verwendung von Toluol als Lösemittel und ohne Zusatz von *N*-Bromsuccinimid kein gewünschtes 1,2,3-Triazol **36** lieferte. Zum anderen wurde, analog zu einer Vorschrift von Swager et al., die erfolgreich an der 5-Position eines 1,2,3-Triazolrings Iridium einführt, versucht, unter der Verwendung von stöchiometrischen Mengen Kupfer(I)acetat und anschließender Zugabe von (Dimethylsulfid)-gold(I)chlorid-Komplex zur Reaktionslösung, ein Gold(I)triazolid-Komplex zu erhalten (Schema 41).^[95]



Schema 41: Syntheseversuch einer Eintopfreaktion zum Gold(I)triazolid **38**.

Auch dieser Versuch war nicht erfolgreich, in diesem Fall wurde unsubstituiertes 1,2,3-Triazol **36** erhalten. Für einen weiteren Versuch wurde nach einer Vorschrift von Umen et al. das Kupfer(I)acetylid **39** synthetisiert und direkt in der CuAAC eingesetzt, um dann aus der Reaktion das Kupfer(I)triazolid als Intermediat abzufangen, wie es bereits in der Arbeitsgruppe geglückt war (Schema 42).^[56, 96]

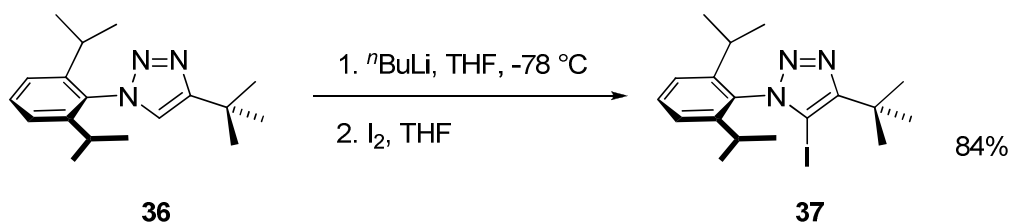


Schema 42: Versuchtetes Abfangen des Kupfer(I)triazolid-Intermediats **40** aus der CuAAC.

Auch dieser Syntheseversuch war nicht von Erfolg gekrönt, es wurde wiederum das in 5-Position des 1,2,3-Triazols protonierte Derivat **36** erhalten. Das beide, eben erwähnte Versuche, ein Intermediat der CuAAC abzufangen, misslingen, mag daran

liegen, dass das Azid **33**, wie oben erwähnt, nur als Rohprodukt eingesetzt wurde und somit vorhandene Verunreinigungen eventuell noch als Protonendonatoren fungieren konnten. Zudem waren die Metallatome nicht, wie bei ähnlichen Syntheserouten, durch ein zusätzliches Donorsystem, wie zum Beispiel ein *N*-heterocyclisches Carben oder ein Phosphin, stabilisiert.^[57a]

Nachdem es nicht gelungen war, bereits während der Cycloaddition einen Substituenten an der 5-Position des 1,2,3-Triazolringes einzuführen, war eine weitere Möglichkeit, bei dem bereits intakten Ring das Wasserstoffatom zu substituieren. Dazu wurde zum einen versucht, nach einer Vorschrift von Palmer et al. zur Bromierung von Imidazolen, das Triazol mit *N*-Bromsuccinimid in *N,N*-Dimethylformamid zum gewünschten 5-Bromderivat umzusetzen; bei dieser Reaktion wurde nur Edukt zurückgehalten. Zum anderen wurden Versuche mit verschiedenen Basen zur Deprotonierung der 5-Position des 1,2,3-Triazols durchgeführt. Wie von Raap beschrieben kann diese Position mit *n*-Butyllithium erfolgreich deprotoniert werden. Die Deprotonierung war aber nur nach einer Reaktionszeit von vier Stunden und Verwendung von vier Äquivalenten Base erfolgreich.^[81] Das lithiierte Triazolid wurde nicht isoliert, sondern direkt aus der Reaktionslösung mit verschiedenen Elektrophilen abgefangen. Bei der Verwendung von Iod wurde das 5-Iodderivat (**37**) als farbloser, kristalliner Feststoff in guter Ausbeute erhalten (Schema 43); interessanterweise gelang die analoge Reaktion mit Brom nicht.



Schema 43: Synthese des 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-4-*tert*-butyl-5-iod-1,2,3-triazols (**37**).

Im ¹H-NMR-Spektrum des iodsubstituierten Derivats **37** zeigen sich im Vergleich zum unsubstituierten Triazol **36** nur geringe Veränderungen (Abbildung 40). Aufgrund der Deprotonierung des Heterocyclus ist das Signal des Wasserstoffatoms, das am Ring lokalisiert war, verschwunden. Durch den neuen Substituenten verschiebt sich das

Singulett-Signal der *tert*-Butylgruppe (4) von 1.43 ppm zu 1.60 ppm. Zudem vergrößert sich der Abstand zwischen den Dupletts der Methylgruppen der Iso-propylfunktion (10,10') und beide Signale sind insgesamt etwas in Richtung Tieffeld verschoben.

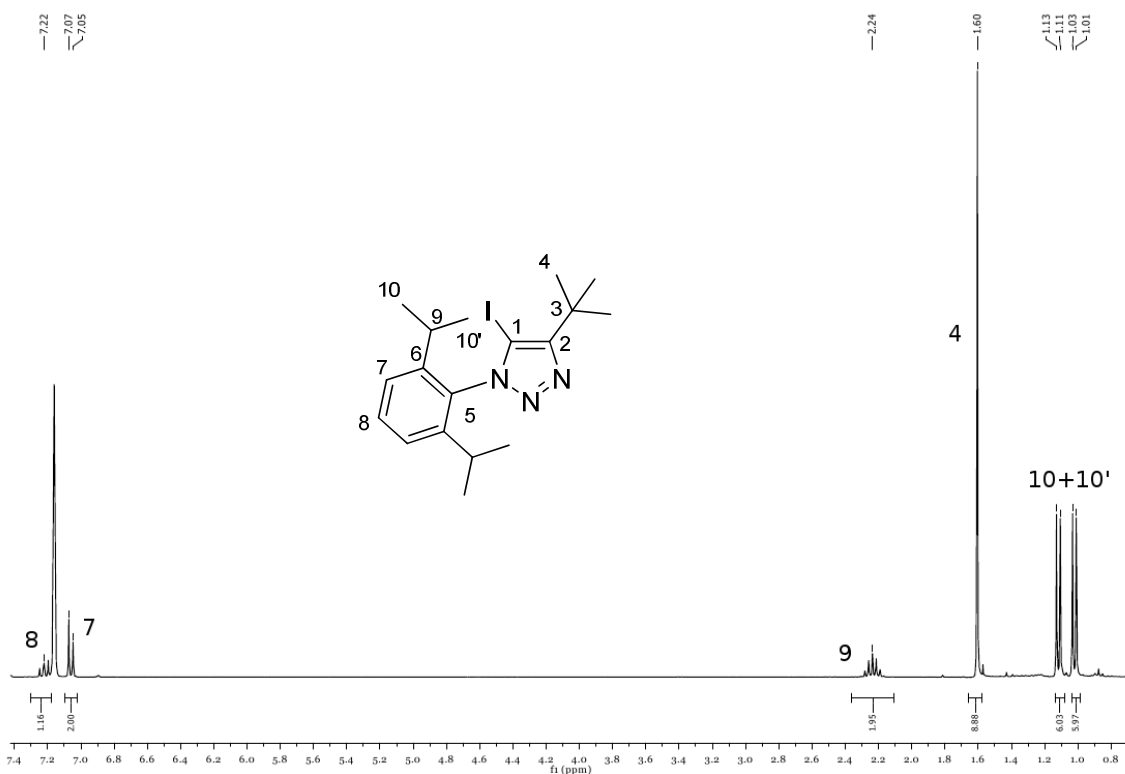


Abbildung 40: ¹H-NMR-Spektrum des 1-(2,6-Diisopropyl)-4-*tert*-butyl-5-iodo-1,2,3-triazols (**37**), aufgenommen in C₆D₆ (300.132 MHz, 27 °C).

Im ¹³C-NMR verschiebt sich das Signal des Kohlenstoffs, an dem nun das Iod gebunden ist, von 121.3 ppm zu 128.3 ppm. Auch von dieser Substanz wurde eine Einkristallröntgenstruktur erhalten, die in Abbildung 41 zu sehen ist.

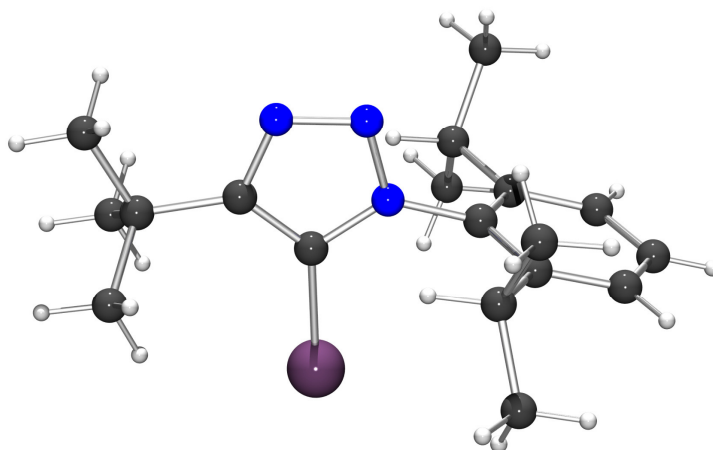
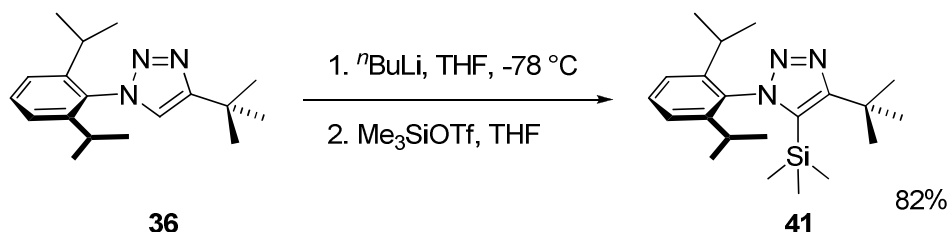


Abbildung 41: Kugel-Stab-Modell der Einkristallröntgenstrukturanalyse des 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-4-*tert*-butyl-5-iod-1,2,3-triazols (**37**).

Bei dieser hat sich, im Vergleich zum unsubstituierten Triazol **36**, kaum etwas verändert, abgesehen davon, dass das Wasserstoffatom durch ein Iodatome ersetzt wurde; die Winkel und Bindungslängen bleiben in etwa gleich.

Als weiteres Elektrophil wurde ein Trimethylsilylrest eingesetzt. Hierfür wurde zuerst als Reagens Trimethylsilylchlorid verwendet, es wurde jedoch kein Produkt erhalten. In einem zweiten Versuch wurde das reaktivere Trimethylsilyltriflat verwendet, dies führte zu einer sauberen Reaktion bei der in guter Ausbeute das gewünschte Produkt **41** erhalten werden konnte (Schema 44).



Schema 44: Synthese des 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-4-*tert*-butyl-5-trimethylsilyl-1,2,3-triazols (**41**).

Von dem Produkt, das nach Umkristallisieren aus Pentan als farblose Kristalle erhalten wird, wurde auch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten, die in Abbildung 42 zu sehen ist.

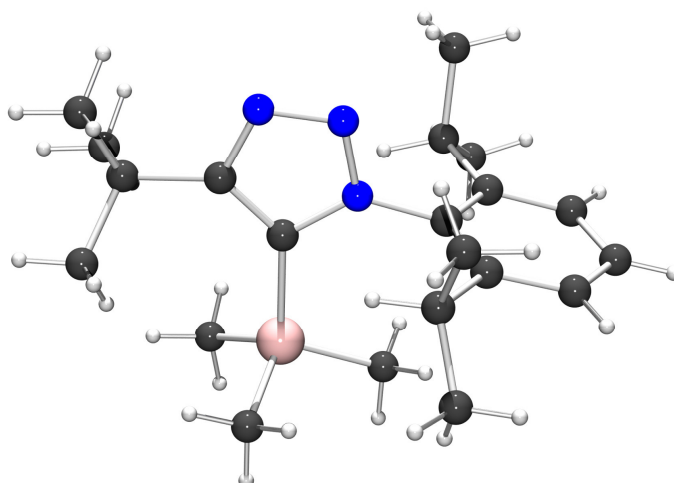


Abbildung 42: Kugel-Stab-Modell der Einkristallröntgenstrukturanalyse des 1-(2,6-Diisopropylphenyl)-4-*tert*-butyl-5-trimethylsilyl-1,2,3-triazols (**41**).

Da sich nun in der 5-Position am Heterocyclus ein Substituent mit größerem räumlichem Anspruch befindet, weiten sich die Winkel der Substituenten des 1,2,3-Triazolrings. So wächst der C-N-C Winkel von der 2,6-Diisopropylphenylgruppe zum 1,2,3-Triazol von 129° auf 132° , der entsprechende Winkel zur *tert*-Butylgruppe von 131° auf 133° . Die übrige Geometrie bleibt erhalten.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Substanz ist als neuer Peak das Singulett der Methylgruppen am Silicium bei 0.04 ppm gut zu erkennen (Abbildung 43). Die Dupletts, die durch die Methylgruppe der Isopropylgruppen (10,10') am Phenylring entstehen, rücken wieder, im Vergleich zum Iod-substituierten Derivat, näher zusammen. Die restlichen Signale bleiben nahezu gleich. Im $^{13}\text{C-NMR}$ zeigt der C1-Kohlenstoff eine Verschiebung von 123.7 ppm, ein ähnlicher Wert wie der des unsubstituierten Triazols (121.3 ppm).

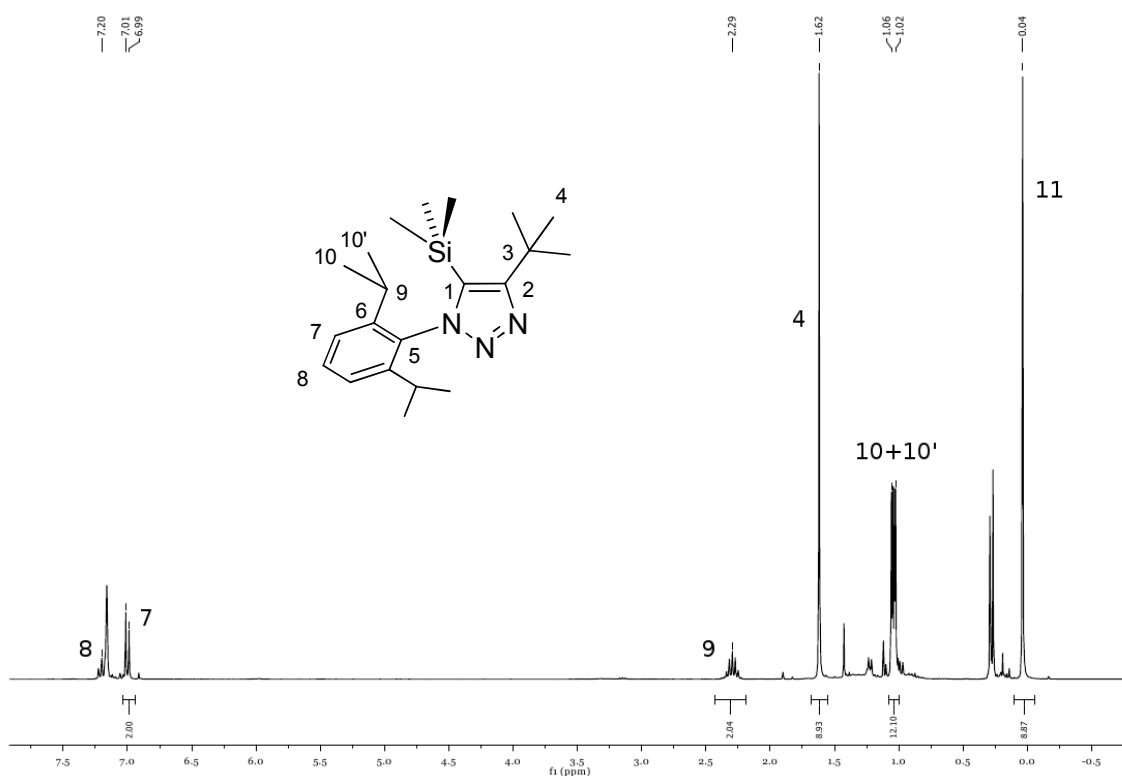
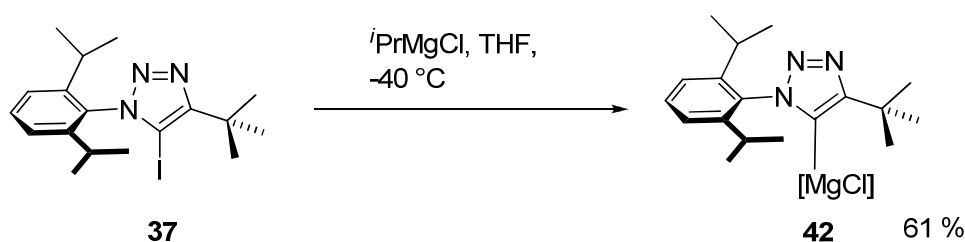


Abbildung 43: ^1H -NMR-Spektrum des 1-(2,6-Diisopropyl)-4-*tert*-butyl-5-trimethylsilyl-1,2,3-triazols (**41**), aufgenommen in C_6D_6 (300.132 MHz, 27 °C).

Nachdem gezeigt worden war, dass sich das 1,2,3-Triazol **36** mit einem Überschuss an *n*-Butyllithium gut in 5-Position deprotonieren lässt, wurde versucht auf diesem Wege ein Münzmetall wie Kupfer oder Gold einzuführen. Hierfür wurden verschiedene Kupfer(I)salze, Silber(I)tosylat sowie (Dimethylsulfid)gold(I)chlorid verwendet, jedoch ohne ein befriedigendes Ergebnis. Es wurden weitere Versuche gemacht mit dem Iodderivat **37** statt des unsubstituierten 1,2,3-Triazols als Edukt, aber auch hier wurde kein Produkt erhalten.

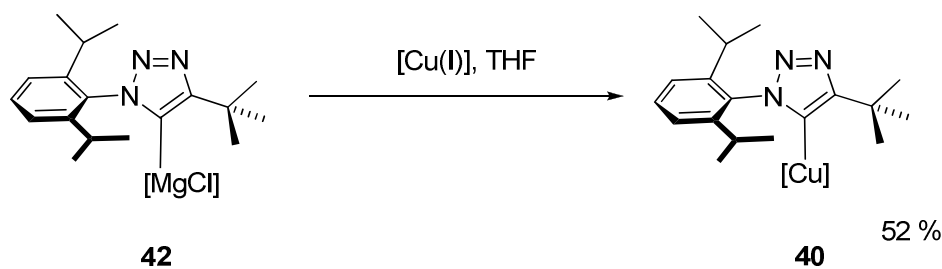
Als weiteren Versuch, einen Metallsubstituenten in 5-Position einzuführen, wurde probiert, aus dem Iodderivat **37** eine Grignardverbindung herzustellen. Dazu wurde dieses mit Magnesium analog einer Vorschrift von Wallasch et al. in Tetrahydrofuran umgesetzt.^[97] Dies führte jedoch zu keinem positiven Ergebnis. Ein Alternativweg zum Grignardreagens war die Transmetallierung, also die Umsetzung des Iodtriazols **37** mit einem anderen Grignardreagens. Nach Vorbild einer Vorschrift von Knochel et al. gelang erfolgreich die Synthese zum gewünschten Produkt **42** (Schema 45).^[98] Im Unterschied zu dort wird hier nur Isopropylmagnesiumchlorid und nicht dessen Li-

thiumchloridaddukt eingesetzt. Das entstehende Grignardreagens **42** ist schwerlöslich und fällt als fein pulveriger Feststoff aus Tetrahydrofuran aus. Durch Abnehmen des Überstandes lässt sich das Produkt gut aufreinigen. Da das Reagens wie oben erwähnt schwerlöslich ist, konnte außer Schmelzpunkt und Massenspektrometrie keine Analytik durchgeführt werden.



Schema 45: Synthese der Grignardverbindung **42**.

Das Grignardreagens **42** wurde nun mit Münzmetallsalzen weiter umgesetzt. Als Lösemittel wurde generell Tetrahydrofuran verwendet, für die Synthese des Kupfer(I)-komplexes **40** wurden als Kupfer(I)salze (Dimethylsulfid)kupfer(I)bromid und Kupfer(I)acetat verwendet (Schema 46). Obwohl ersteres eine bessere Löslichkeit aufweist, unterscheiden sich beide Salze bei der Umsetzung und Aufreinigung der Reaktion nicht.



Schema 46: Synthese des Kupfer(I)triazolids **40**.

Das Rohprodukt wird in Form eines hellgelben Pulvers erhalten, durch Waschen mit entgastem Wasser können anorganische Salze entfernt werden. Magnesiumionen wurden im Waschwasser mit Magnesonlösung nachgewiesen. Bei dem so gereinigten Produkt handelt es sich um ein gelbes Pulver. Es ist in den gängigen Lösungs-

mitteln unlöslich und kann nur unter Zusatz eines Donors, wie zum Beispiel Pyridin, in Lösung gebracht werden. Dieses koordiniert wahrscheinlich an das Kupferatom und macht den Komplex auf diese Weise löslich. Ohne Zusatz liegen vermutlich Cluster vor, bei denen das Kupfer noch an den N2- oder N3-Stickstoff des 1,2,3-Triazols koordiniert ist.^[99]

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Substanz ist zu erkennen, dass sich die Signale der Protonen kaum verändern, die Dupletts der Methylgruppen der Isopropylgruppen (10,10') rücken näher zusammen und bilden quasi ein Triplett (Abbildung 44). Das Fehlen des Wasserstoffatoms, das substituiert wurde, ist deutlich erkennbar. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum verschiebt sich das Signal des nun substituierten C1-Kohlenstoff von 121.3 ppm nach 134.5 ppm.

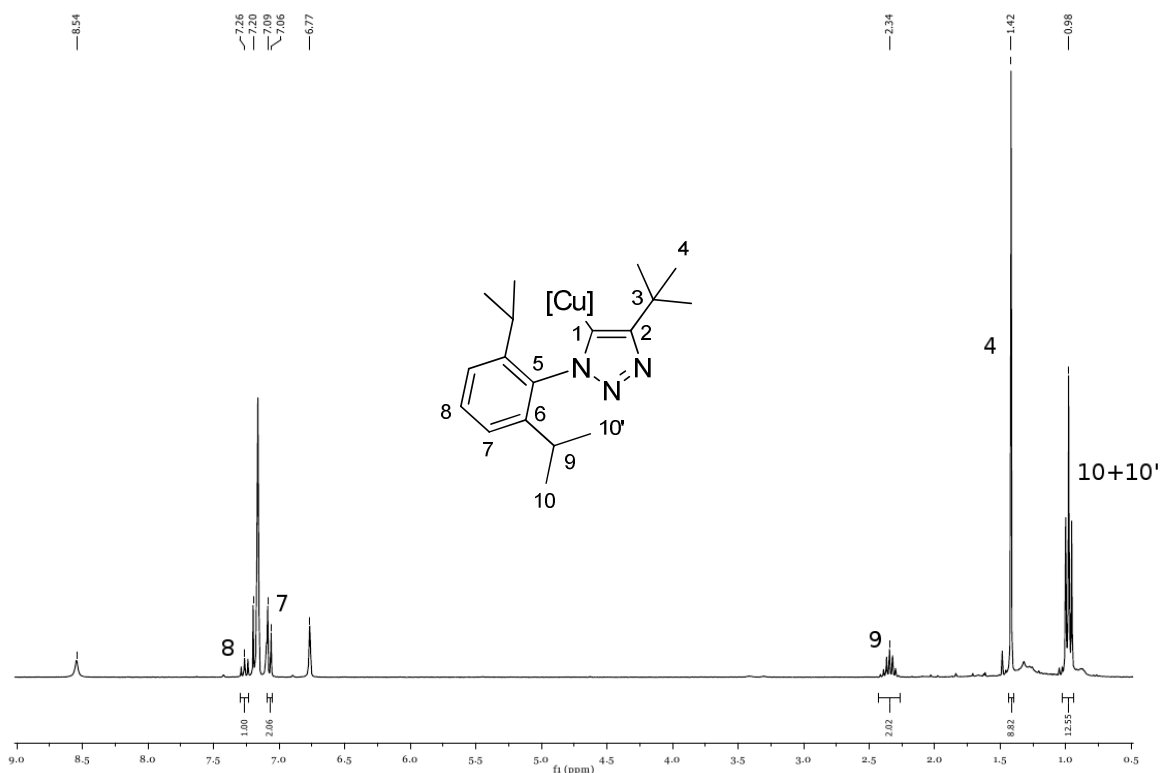


Abbildung 44: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Kupfer(I)triazolids **40**, aufgenommen in C_6D_6 unter Zusatz von d_5 -Pyridin (300.510 MHz, 27 °C).

Bei dem Versuch, das Kupfer(I)triazolid aus einer Lösung von Benzol/Pyridin zu kristallisieren, wurde lediglich Kristalle von einem Pyridin-Kupfer(I)bromid erhalten (Abbildung 45), die wohl aus überschüssigen Kupferionen entstanden sind.

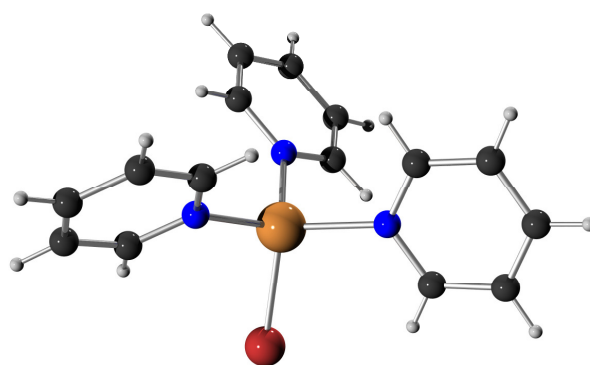
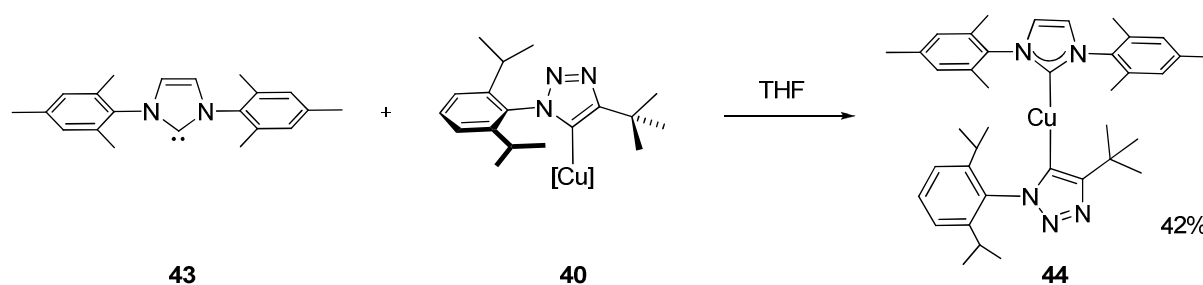


Abbildung 45: Kugel-Stab-Modell der Einkristallröntgenstrukturanalyse des Kupfer(I)tripyridinbromids.

Um das Kupfer(I)triazolid **40** in Lösung zu bringen und somit besser charakterisierbar zu machen, wurde es mit einem *N*-heterocyclischen Carben, dem 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden (**43**), umgesetzt (Schema 47); es wurde der NHC-kupfer(I)triazolid-Komplex **44** erhalten.



Schema 47: Umsetzung des Kupfer(I)triazolids **40** mit 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden (**43**) zum Komplex **44**.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts, in dem noch freies Carben vorhanden ist, erkennt man gut, wie sich die Signale des NHCs durch die Koordination an das Kupfer verändern (Abbildung 46). Die Signale der Protonen des Imidazolin- (12) und

des Phenylrings (15) des koordinierten NHCs verschieben sich im Gegensatz zum unkoordinierten (in der Abbildung mit Apostroph gekennzeichnet) in Richtung Tieffeld, die Signale der Methylgruppen (17,18) am Phenylring verschieben sich dagegen Richtung Hochfeld. Auch die Aufspaltung zwischen den Dupletts (10,10'), die zu den Isopropylgruppen am Phenylring des 1,2,3-Triazolids gehören, vergrößert sich. Im ^{13}C -NMR-Spektrum verschiebt sich das Signal des C1-Kohlenstoffs nach der Koordination an den NHC in Richtung Tieffeld nach 153.0 ppm. Dieser Wert ähnelt dem des, in der Arbeitsgruppe aus der CuAAC isolierten, Kupfer(I)triazolid von 152 ppm (Abbildung 13).^[32] Das Signal des Carbenkohlenstoffs erscheint, in d_8 -THF gemessen, bei 180.9 ppm, ähnelt somit dem Wert vergleichbarer Komplexe, und ist im Vergleich zum freien NHC, bei dem es bei 219.4 ppm erscheint, in Richtung Hochfeld verschoben.^[100]

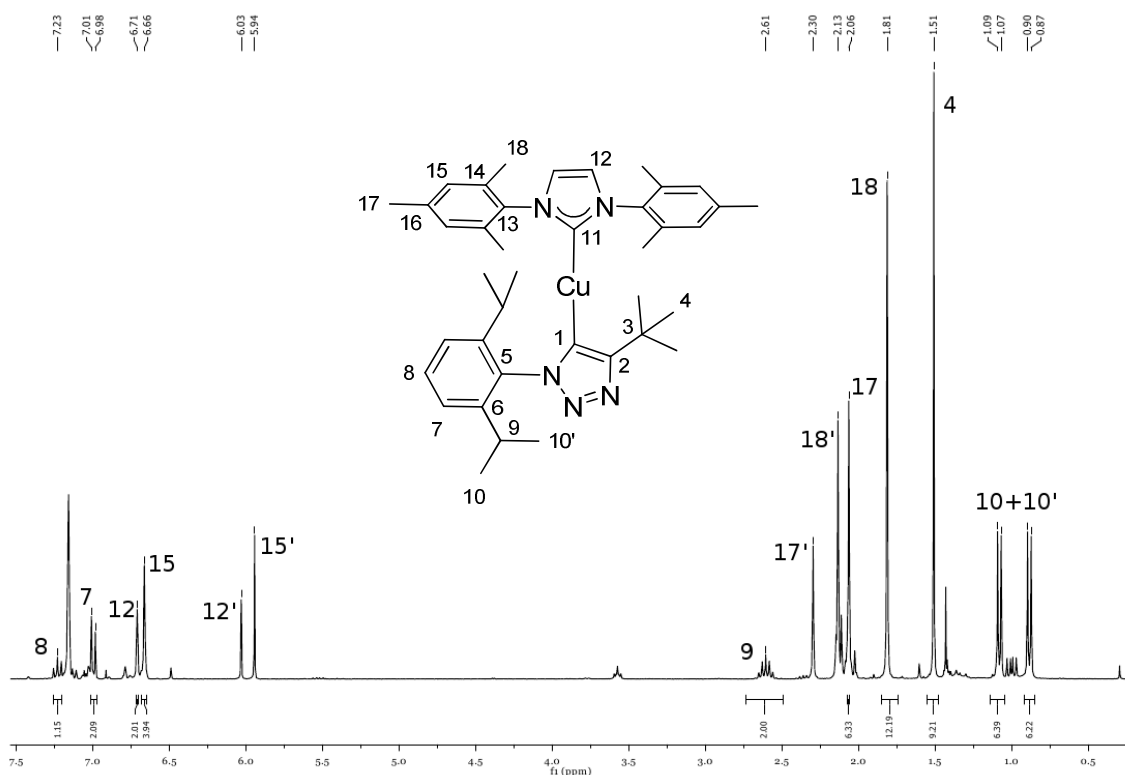
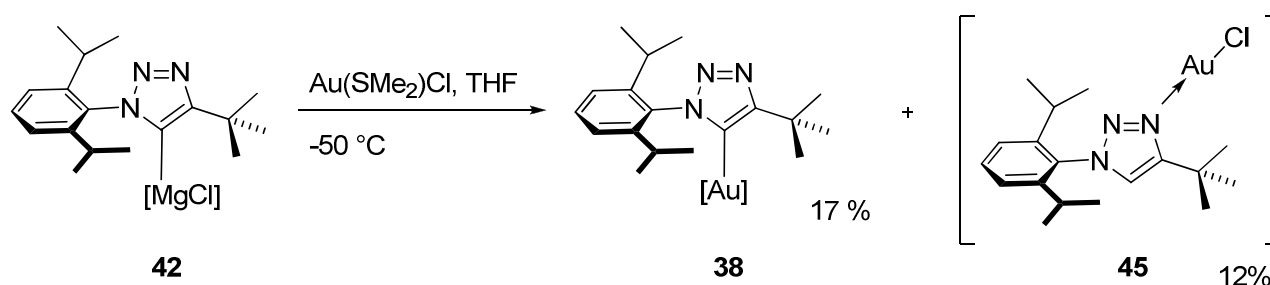


Abbildung 46: ^1H -NMR-Spektrum des 1,3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-yliden-kupfer(I)-[1-(2,6-diisopropyl)-4-*tert*-butyl]-1,2,3-triazolids (44), verunreinigt mit 1,3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)imidazolin-2-yliden (43), aufgenommen in C_6D_6 (300.510 MHz, 27 °C).

Nachdem der gewünschte Kupfer(I)triazolid-Komplex **40** erfolgreich synthetisiert worden war, wurde die gleiche Reaktion mit Gold getestet unter der Verwendung von Dimethylsulfidgold(I)chlorid (Schema 48). Dieses war in der Arbeitsgruppe nach einer Vorschrift von Puddephatt et al. aus elementarem Gold durch Auflösen in Königswasser synthetisiert worden.^[101]



Schema 48: Synthese des Gold(I)triazolids **38** und Nebenprodukt **45**.

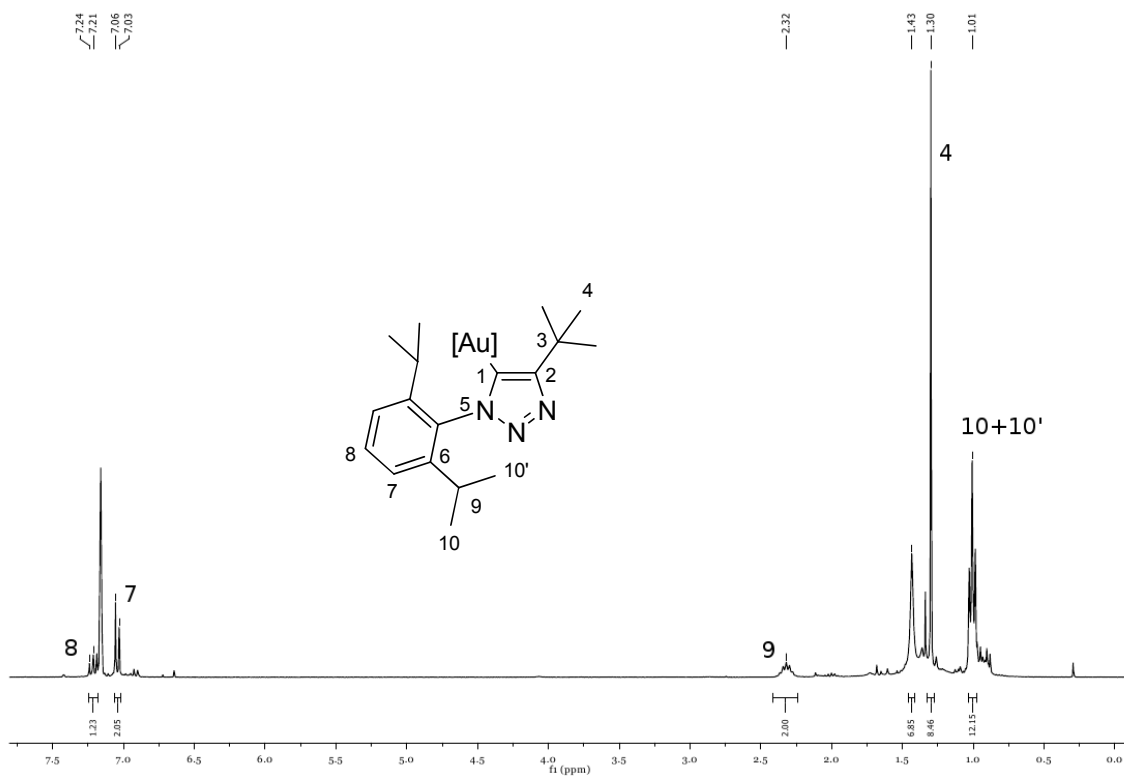


Abbildung 47: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Gold(I)-[1-(2,6-diisopropyl)-4-*tert*-butyl-1,2,3-triazolids] (**38**), aufgenommen in C_6D_6 (300.510 MHz, 27 °C).

Bei der Umsetzung ist wichtig, dass die Dimethylsulfidgold(I)chlorid-Lösung auf $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt wird, ansonsten kommt es zu einer Vielzahl an Nebenreaktionen. In Abbildung 47 ist ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Gold(I)triazolids **38** zu sehen. Es ist gut zu erkennen, dass das Proton des Triazolrings fehlt. Als weiteres Merkmal verschiebt sich das Signal der *tert*-Butylgruppe (4) in Richtung Hochfeld und die beiden Dupletts der Isopropylgruppen (10,10') sind zu einem Tripletts zusammengeschoben. Das breite Signal bei 1.42 ppm ist wahrscheinlich auf Dimethylsulfid zurückzuführen, das teilweise noch an das Gold koordiniert ist. Für den C1-Kohlenstoff erhält man im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ein Signal bei 132.9 ppm.

Im Gegensatz zu den Reaktionen mit den Kupfer(I)salzen, gab es beim Verwenden von Gold stets viele Nebenprodukte. So wurde eine Spezies isoliert, die im NMR-Spektrum Signale liefert, die von den Integralen zu dem unsubstituierten Triazol **36** passen, jedoch sind alle Signale im Vergleich dazu ins Hochfeld verschoben (Abbildung 48).

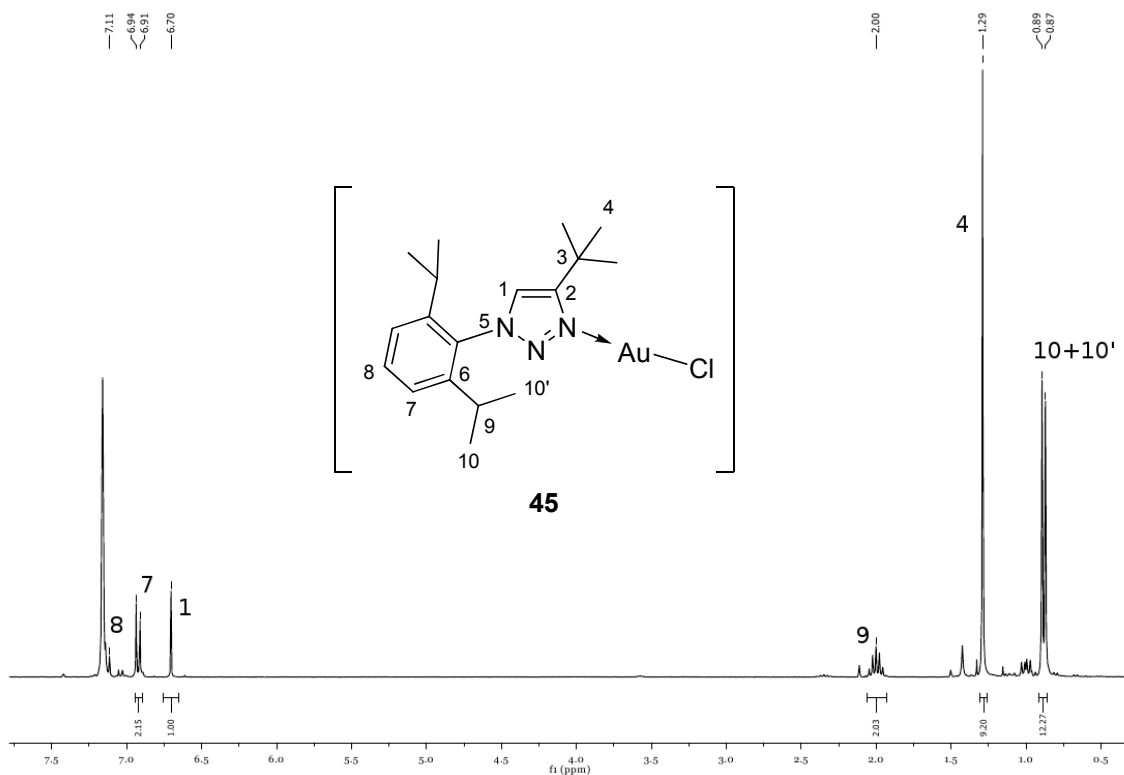
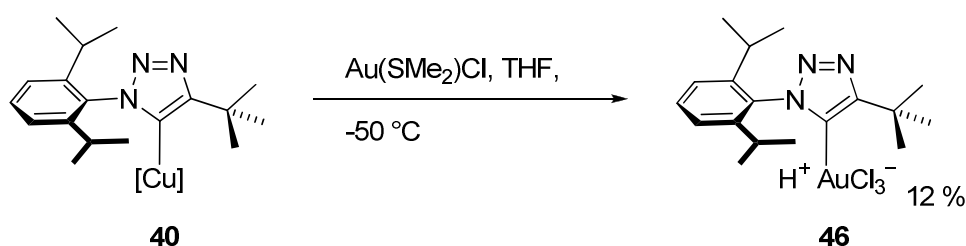


Abbildung 48: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Substanz **45**, aufgenommen in C_6D_6 (300.510 MHz, $27\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Nach einiger Zeit scheidet sich bei Lösungen dieser Substanz ein Niederschlag ab, bei dem es sich vermutlich um kolloidales Gold handelt, und man erhält nach erneutem Vermessen das NMR-Spektrum des Triazols **36**; Massenspektren deuten daraufhin, dass das Triazol **36** das Gold(I)chlorid in irgendeiner Form koordiniert, zum Beispiel über den N3-Stickstoff.

Generell ist aber die Frage, wodurch das Grignard-Reagens protoniert wurde, nachdem unter absoluten Bedingungen gearbeitet worden war. Da die Grignard-Bildung auf dem Weg zum Kupfer(I)triazolid **40** stets ohne Nebenprodukte verlaufen war, wird davon ausgegangen, dass sich im Goldprecursor noch Protonen, aufgrund der Synthese mit Königswasser, befinden. Dadurch lässt sich auch die Bildung des zweiten Nebenprodukts, des unsubstituierten Triazols **36**, erklären. Um die Ausbeute an Gold(I)triazolid **38** zu erhöhen, müsste in Zukunft ein alternativer Precursor verwendet werden.

Als zweiter möglicher Syntheseweg wurde auch die Transmetallierung über das Kupfer(I)triazolid **40** versucht. Hierbei kam es jedoch zu Redoxreaktionen und es wurde ein Gold(III)komplex **46** erhalten (Schema 49). Dieser ist im Vergleich zum Gold(I)triazolidkomplex **38** nicht mehr in Benzol löslich, sondern nur in stärker polaren Lösemitteln wie Aceton, dies deutet darauf hin, dass es sich um einen geladenen Komplex handelt.



Schema 49: Umsetzung des Kupfer(I)triazolids **40** zum Gold(III)triazolid-Komplex **46**.

Von dieser Substanz konnte auch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abbildung 50). Nach Protonierung des N3-Stickstoffs des 1,2,3-Triazolrings durch noch vorhandene Säurespuren, vermutlich aus dem Goldprecursor, kristallisiert ein Komplex aus, der nun statt eines anionischen Triazolidliganden einen neu-

tralen, mesoionischen Triazolydenliganden beinhaltet. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vergrößert sich der Abstand zwischen den Dupletts (10,10') der Methylgruppen der Isopropylgruppen deutlich (Abbildung 49). Das Signal für das Proton am 1,2,3-Triazolring fehlt, das Signal für den Kohlenstoff, an den das Gold gebunden ist, liegt bei 133.5 ppm im $^{13}\text{C-NMR}$.

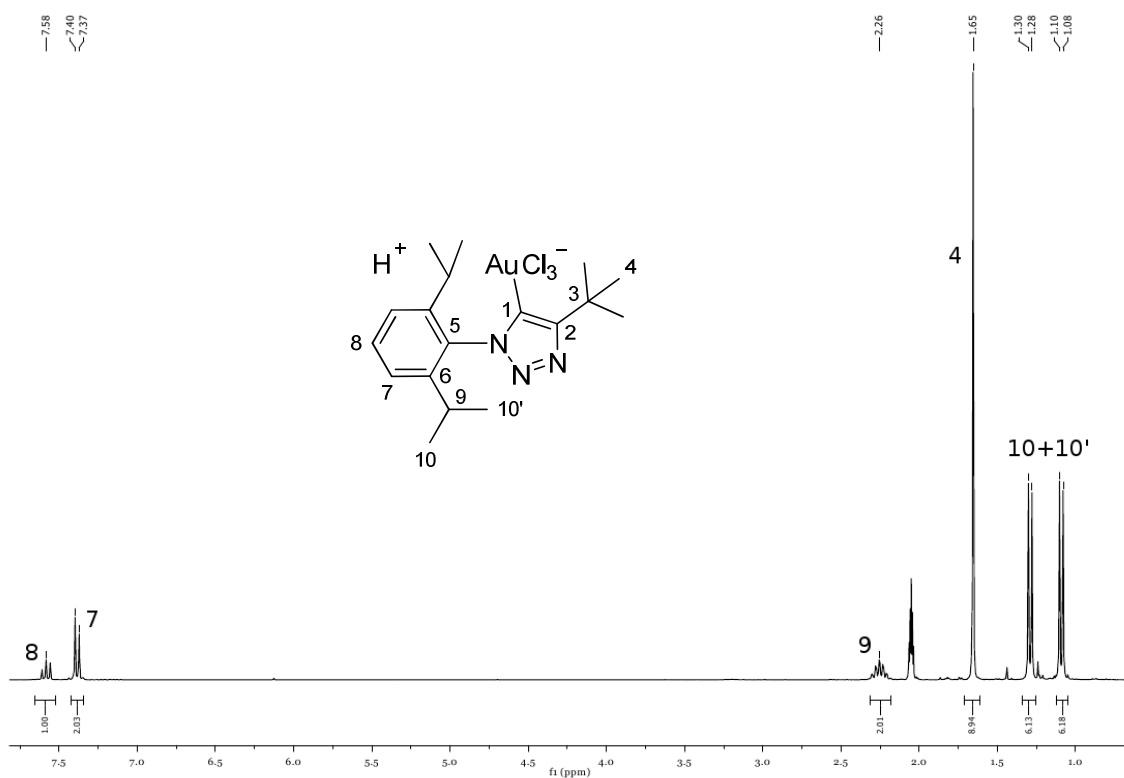


Abbildung 49: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Gold(III)triazolid-Komplexes (46), aufgenommen in d_6 -Aceton (300.510 MHz, 27 °C).

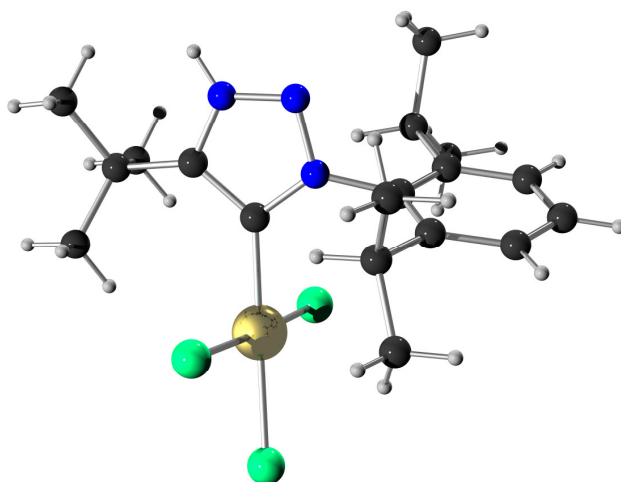


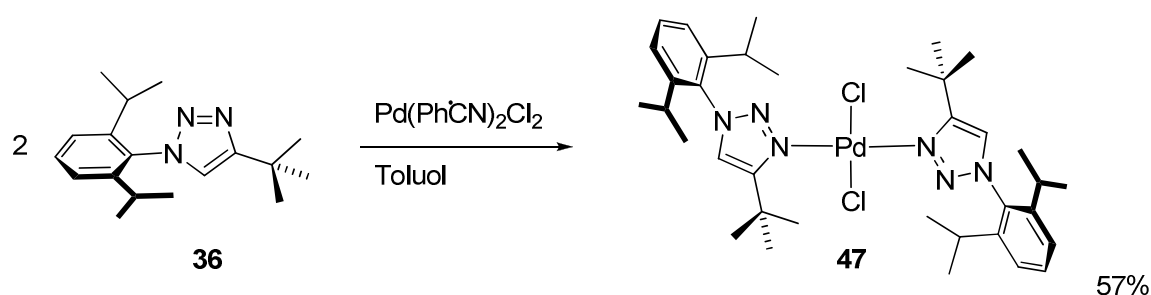
Abbildung 50: Kugel-Stab-Modell der Einkristallröntgenstrukturanalyse des mesoionischen Gold(III)-carben-Komplexes **46**.

In einer Arbeit von Hashmi et al. konnten NHC-Au(III)chlorid-Komplexe durch Umsetzung mit einem Grignardreagens wieder reduziert werden. Dies könnte eine Erklärung dafür sein, dass die Gold(III)spezies **46** nur nach Umsetzung mit dem Kupfer(I)-triazolid **40** und nicht mit der Grignardverbindung **42** erhalten wird.^[102] Es wird auch beschrieben, dass die Anwesenheit von Chloridionen essentiell für die Oxidation des Goldes ist. Deswegen wurde versucht, bei der Umsetzung mit (Dimethylsulfid)gold(I)-chlorid durch Zusetzen von Silber(I)tosylat die vorhandenen Chloridionen als schwerlösliches Silber(I)chlorid auszufällen, und so die Oxidation zu unterbinden. Bei der Reaktion konnte jedoch kein gewünschtes Produkt erhalten werden.

Nachdem bei der Umsetzung des Grignard-Reagens **42** mit (Dimethylsulfid)gold(I)-chlorid eine Spezies isoliert worden war, bei der wahrscheinlich das Gold über den Stickstoff des Triazolringes koordiniert ist, wurde versucht einen solchen Komplex mit Palladium, ausgehend vom unsubstituierten Triazol **36** herzustellen. In verschiedenen Arbeiten war bereits festgestellt worden, dass sich 1,4-disubstituierte 1,2,3-Triazole als monodentate *N*-Liganden sehr gut für Palladium eignen, das Metall wird in diesem Fall über den elektronenreicheren N3-Stickstoff koordiniert.^[103]

Bei der Umsetzung wurde zuerst Palladium(II)chlorid als Precursor eingesetzt, doch fand wahrscheinlich aufgrund seiner Schwerlöslichkeit keine Reaktion statt. Als zweites Reagens wurde der Bis(benzonitril)-Palladium(II)chlorid-Komplex eingesetzt in Verbindung mit Toluol als Lösemittel (Schema 50). Nach Rühren der Reaktanden bei

Raumtemperatur über zwei Tage konnte der gewünschte Komplex nach Filtration durch Einengen der Reaktionslösung erhalten werden. Nach Umkristallisieren aus Dichlormethan/Pentan wird das Produkt in guter Ausbeute erhalten. Es wird davon ausgegangen, dass das Palladium, wie in analogen Komplexen, neben den zwei Chloridliganden zusätzlich über die N3-Stickstoffe zweier 1,2,3-Triazole **36** koordiniert wird. Der Strukturvorschlag stützt sich auf Elementaranalysen, NMR- und Massenspektren.



Schema 50: Umsetzung des Triazols **36** mit Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid in Toluol zum gewünschten Komplex **47**.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt Parallelen zu dem der Substanz **45**, die in Verbindung mit Gold erhalten wurde (Abbildung 51). So sind die Signale der Arylprotonen (9,10) und des Wasserstoffs am Heterocyclus (4) deutlich ins Hochfeld verschoben. Das Signal der *tert*-Butylgruppe (1) befindet sich weiter im Tieffeld und die Aufspaltung der Dupletts der Isopropylgruppen vergrößert sich. Vergleicht man das Spektrum mit dem der Substanz **45**, so fällt auf, dass das Signal des Wasserstoffatoms am 1,2,3-Triazolring bei beiden die gleiche Verschiebung aufweist. Im Gegensatz zu Komplex **45** ist die Substanz **47** auch in Lösung stabil und scheidet kein Metall ab. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass es sich hier um einen stabileren Komplex handelt, da das Palladium über 16 Valenzelektronen verfügt.

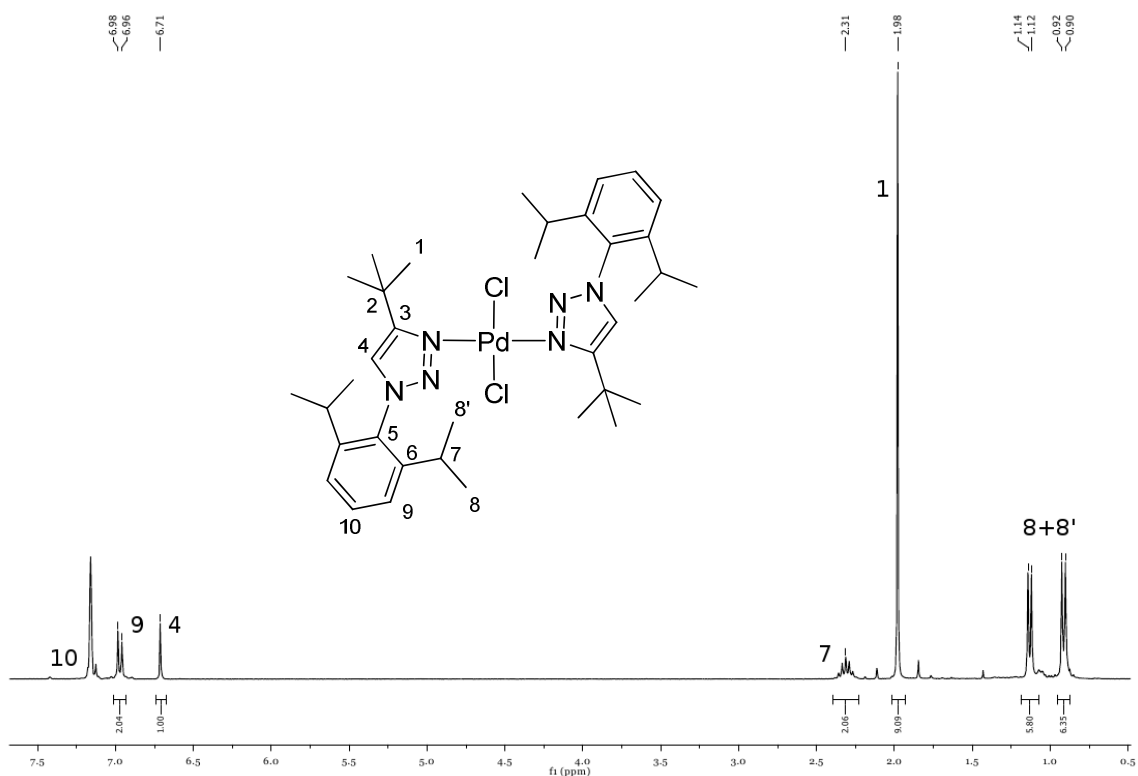
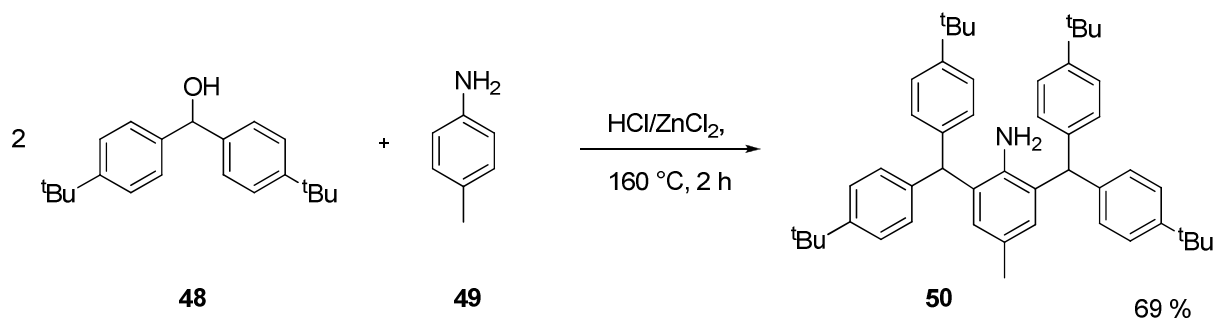


Abbildung 51: ^1H -NMR-Spektrum des Palladiumkomplexes **47**, aufgenommen in C_6D_6 (300.510 MHz, 27°C).

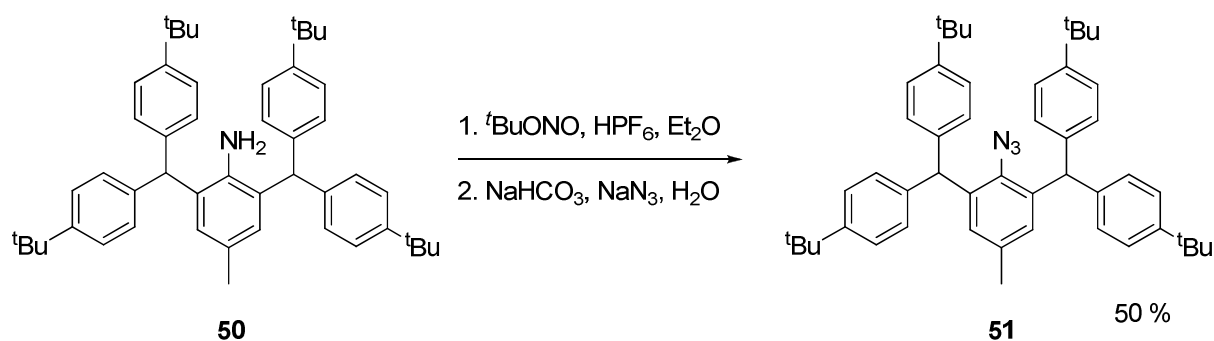
6.4.4. Synthese des 4-(*tert*-Butyl)-1-(2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylbenzol)-1,2,3-triazols

Nachdem bereits das 1,2,3-Triazolsystem mit einem 2,6-Diisopropylphenylsubstituenten erfolgreich synthetisiert und derivatisiert worden war, sollte der sterische Anspruch des Substituenten am Heterocyclus erhöht werden, indem eine 2,6-Bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyleinheit eingeführt werden sollte. Um diese Synthese zu realisieren, wurde zunächst das entsprechende Azid benötigt, und hierfür wiederum zuerst das entsprechende Amin. Dieses wurde aus *p*-Toluidin und Bis(4-*tert*-butylphenyl)methanol in der Schmelze nach einer im Arbeitskreis entwickelten Vorschrift synthetisiert (Schema 51).^[104]



Schema 51: Synthese des 2,6-Bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylanilins (**50**).^[104]

Das Produkt wird in Form eines farblosen Feststoffes erhalten, der sich durch Rühren in Methanol reinigen lässt. Für die Diazotierung wurde die im Arbeitskreis erarbeitete Methode eingesetzt, unter der Verwendung von Hexafluorophosphorsäure und *tert*-Butylnitrit. Bei dieser Substanz fiel das Diazoniumsalz jedoch nicht als Feststoff aus, deswegen wurde nach der Diazotierung analog einer Vorschrift von Schrock et al. fortgefahren (Schema 52).^[105] Bei dieser wird das Diazoniumsalz nicht als Intermediat isoliert, dagegen wird die, zur Diazotierung notwendige, Säure *in situ* mit Base neutralisiert und die Reaktionslösung dann direkt mit Natriumazid umgesetzt. Auf diese Weise wurde das Azid **51** als hellbrauner Feststoff erhalten, der für die anschließende CuAAC nicht weiter aufgereinigt werden musste.



Schema 52: Synthese des 2,6-Bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenylazids (**51**).

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Azids **51** sind nur leichte Veränderungen gegenüber dem des Anilins **50** zu erkennen (Abbildung 52); das Signal der Protonen der Methylgrup-

pe am Toluidinring (5) verschiebt sich aufgrund der neuen elektronischen Situation in Richtung Hochfeld von 2.05 ppm zu 1.88 ppm, das Singulett der Wasserstoffatome des aromatischen Ringes, an den die Azidfunktion gebunden ist, (3) erscheint hingegen weiter im Tieffeld. Auch im ^{13}C -Spektrum der Substanz sind im Vergleich zum Edukt nur geringe Unterschiede erkennbar.

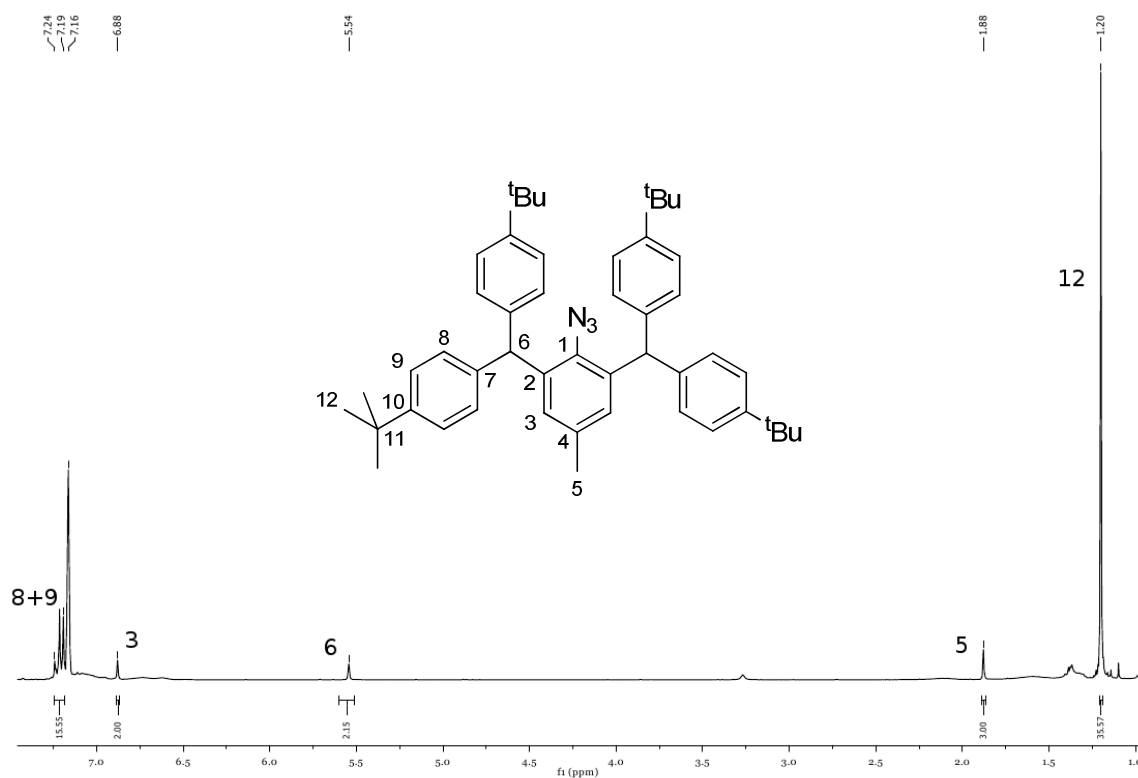
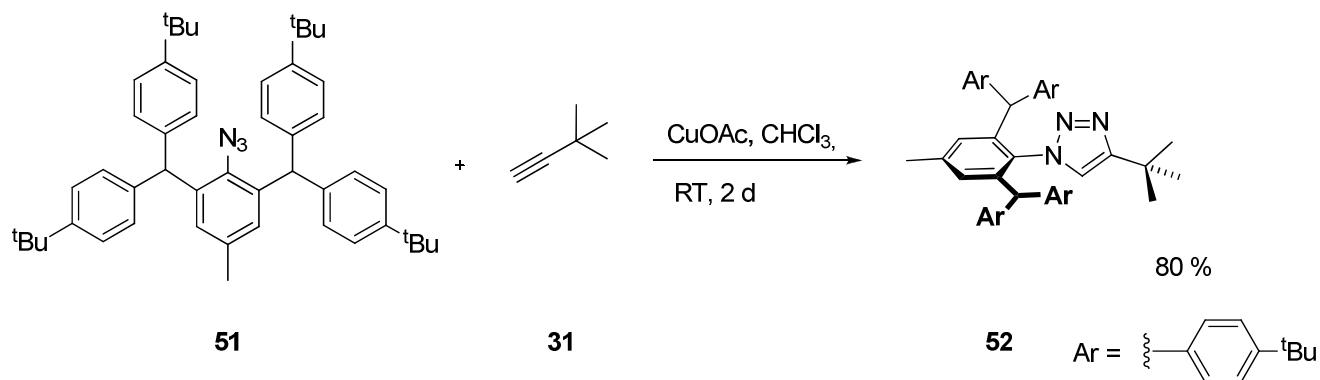


Abbildung 52: ^1H -NMR-Spektrum des des 2,6-Bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenylazids (**51**), aufgenommen in CDCl_3 (300.510 MHz, 27 °C).

Das Azid **51** wurde nun zusammen mit *tert*-Butylacetylen **31** in der CuAAC eingesetzt. Als Reaktionsbedingungen wurden die für die Umsetzung mit 2,6,-Diisopropylphenylazid erprobten gewählt, also die Verwendung von Chloroform als Lösemittel und Kupfer(I)acetat als Katalysator (Schema 53). Nach einer Reaktionszeit von zwei Tagen wurde das gewünschte Produkt erhalten, das durch Rühren in Pentan gereinigt werden kann. Es wird in Form farbloser Kristalle mit einer Ausbeute von 80% erhalten.



Schema 53: Synthese des 1-{2,6-Bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-4-*tert*-butyl-1,2,3-triazols (**52**).

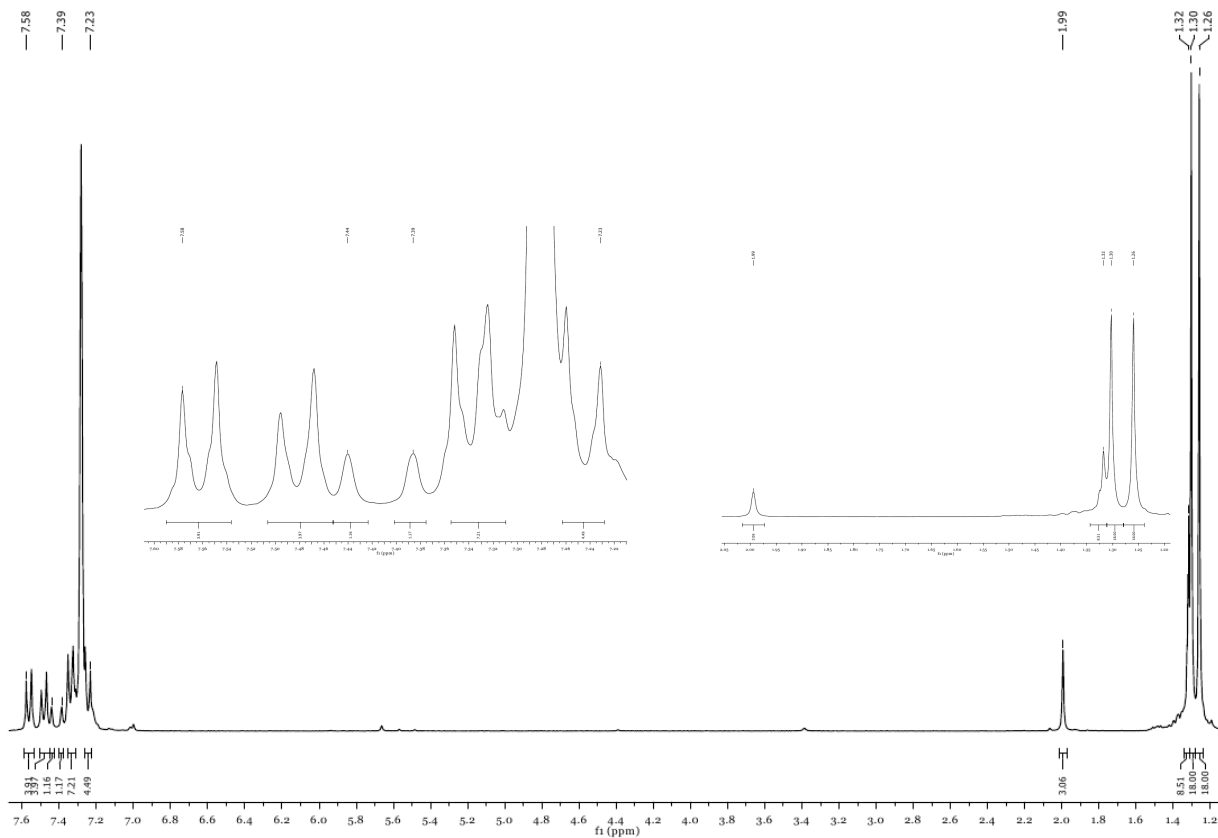
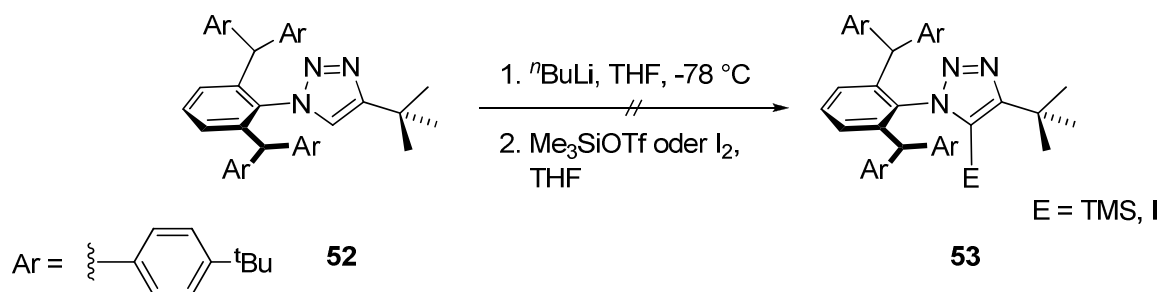


Abbildung 53: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 1-{2,6-Bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylphenyl}-4-*tert*-butyl-1,2,3-triazols (**52**), aufgenommen in C_6D_6 (300.510 MHz, 27 °C).

Die Produktbildung ist gut im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennbar (Abbildung 53). Es wird angenommen, dass sich der in 1-Stellung des 1,2,3-Triazols befindliche Phenylring,

analog zum oben erwähnten Triazol **36**, senkrecht zum 1,2,3-Triazolring anordnet. Hinweis darauf gibt das Signal der *tert*-Butylgruppen, die sich an den Phenylringen befinden, das nun, statt einem, zwei Singulets ergibt. Auch die jetzt komplexere Aufspaltung der aromatischen Protonen passt zur vermuteten Struktur **52**.

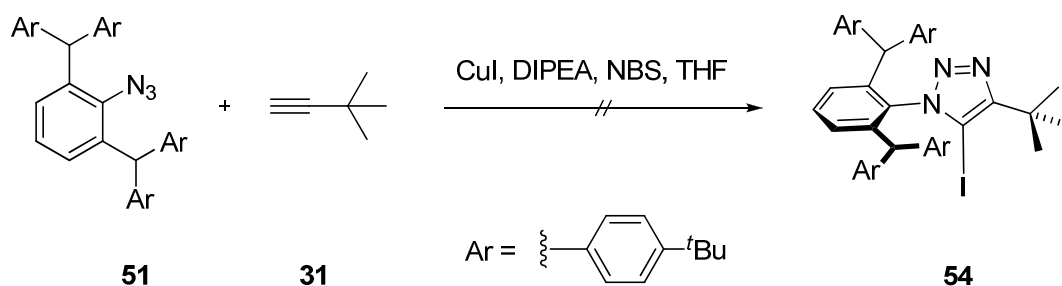
Nachdem das Triazol **52** erfolgreich synthetisiert worden war, sollte es auch, wie das Triazol **36**, derivatisiert werden. Dazu wurde versucht, es zuerst in analoger Weise mit *n*-Butyllithium in 5-Position zu deprotonieren und anschließend mit einem Elektrophil, wie zum Beispiel Iod oder Trimethylsilyltriflat umzusetzen (Schema 54).



Schema 54: Versuchte Substitution des Triazols **52** in 5-Position.

Bei diesen Syntheseversuchen wurde kein Produkt erhalten; aufgrund der Auswertung von NMR- und Massenspektren liegt es nahe, dass es zu vielfältigen Deprotonierungen, nicht nur in 5-Position des Triazolrings, kommt. Es werden diverse Spezies gebildet, die nicht näher zugeordnet werden können. Weitere Basen, die vielleicht selektiv das gewünschte Wasserstoffatom entfernen könnten, wurden aus Zeitgründen nicht getestet, dies wäre ein möglicher Ansatzpunkt für zukünftige Arbeiten. Es wurde auch bei diesem Azid **51** versucht, eine Substitution direkt in der Cycloadition zu erreichen. Dazu wurde das Azid **51**, wie oben bereits beschrieben, in Tetrahydrofuran mit Kupfer(I)iodid als Katalysator unter Zusatz von Diisopropylethylamin als Base und *N*-Bromsuccinimid nach einer Vorschrift von Zhang et al. umgesetzt (Schema 55).^[93] Auch hier konnte kein Produkt erhalten werden; bei Azid **51** handelt es sich zwar um einen Feststoff, nichtsdestotrotz um ein Rohprodukt. Deswegen wird die Fehlerquelle wiederum in den möglichen Verunreinigungen des Edukts vermutet. Weitere Versuche zur Substituierung wurden bei diesem System nicht getätigt; wie bereits erwähnt könnte man noch verschiedene Basen testen. Falls eine Substitution

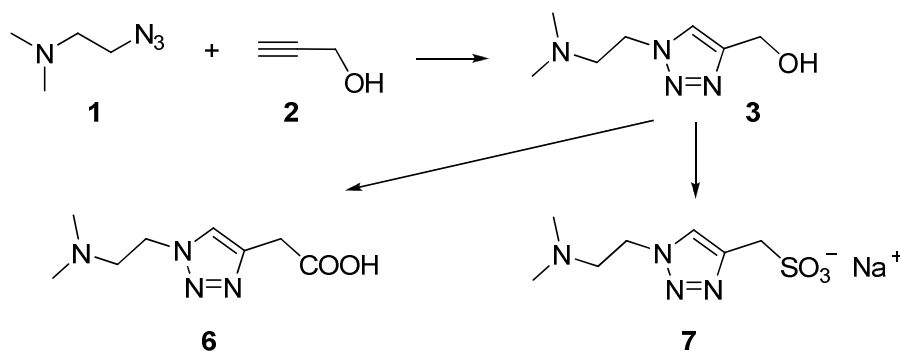
gelänge, könnte man versuchen das dementsprechend substituierte Alkin zu synthetisieren, damit eine CuAAC durchzuführen und somit das sozusagen symmetrische 1,2,3-Triazol zu erhalten. Wenn auch hier eine Substitution in 5-Position gelänge, würde das die Tür öffnen zu einem anionischen, stark abgeschirmten Liganden, der sicherlich interessante Eigenschaften aufweist.



Schema 55: Versuchte CuAAC mit *in situ* Substitution der 5-Position des Triazolrings nach Zhang et al.^[93]

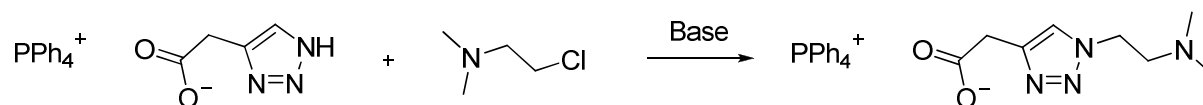
7. Ausblick und Zusammenfassung

Ein Teil der hier vorliegenden Arbeit war die Synthese von tridentaten Liganden auf Basis von 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazolen. Bei den linearen Synthesen traten diverse Schwierigkeiten auf, aufgrund derer die gewünschten Substrate **6** und **7** nur als Rohprodukte und in kleinstmengen erhalten werden konnten (Schema 56).



Schema 56: Synthese der Substrate **6** und **7**.

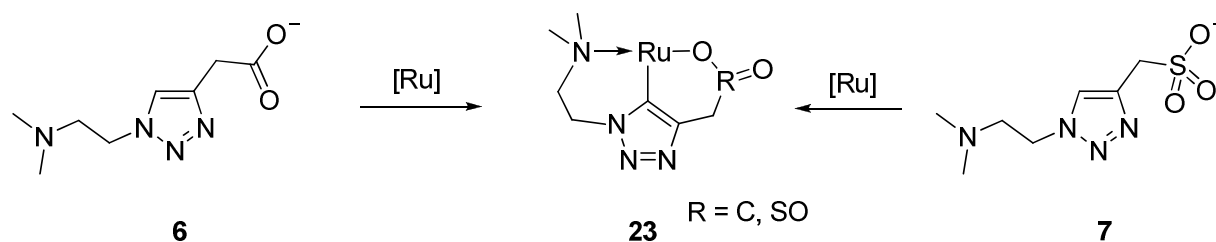
Da es für die meisten Umsetzungen auf dem Weg zu den gewünschten Produkten nur eine mögliche Reaktionsbedingung gab, unter der Produkt erhalten wurde, kann die Syntheseroute diesbezüglich nicht weiter optimiert werden. Die meisten Schwierigkeiten ergeben sich wohl aus dem Vorhandensein der Amin- und der Alkoholgruppe, die zum Beispiel die gute Wasserlöslichkeit des 1,2,3-Triazols **3** begründen oder die geringe Ausbeute in der CuAAC (siehe Schema 16, Kapitel 6.2.1.). Eine Verbesserungsmöglichkeit wäre, weitere Versuche durchzuführen, die But-3-insäure zu synthetisieren, z.B. durch Oxidation des entsprechenden Alkohols. Dieser ist nicht sonderlich preiswert, könnte aber zum Beispiel aus Lithiumacetylid und Oxiran oder durch Reaktion von Propargylbromid mit Paraformaldehyd hergestellt werden.^[106] Im Allgemeinen funktioniert die CuAAC mit But-3-insäure als Reagens gut.^[107] Man könnte auch für zukünftige Synthesen der gewünschten Liganden **6** und **7** generell die Art des Syntheseaufbaus verändern. So könnte zum Beispiel die *N,N*-Dimethylaminfunktion erst später an das 1,2,3-Triazol geknüpft werden (Schema 57).



Schema 57: Mögliche Synthese zur Einführung der *N,N*-Dimethylethylaminfunktion.

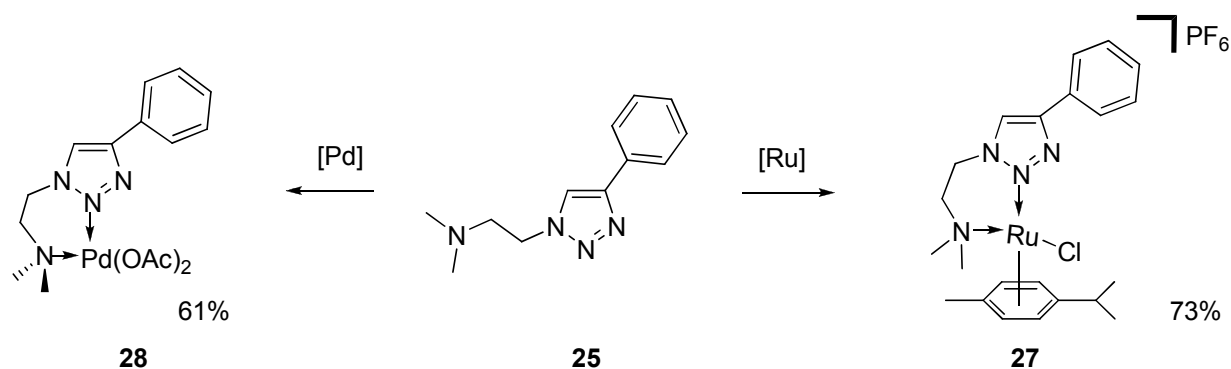
Auf diese Weise würden wahrscheinlich, durch das Fehlen der Aminfunktion, die Ausbeuten der Reaktionen auf dem Weg vom Alkohol zur Carbonsäure erhöht werden.

Die Substrate **6** und **7** wurden mit einem Rutheniumprecursor umgesetzt mit dem Ziel, Metallkomplexe zu erhalten, bei denen Metall an einen anionischen C5-Kohlenstoff bindet; dies geschah zuerst unter Verwendung verschiedener Basen, jedoch erfolglos. Danach wurde versucht, die Eigenschaft von Ruthenium zur C,H-Aktivierung zu nutzen. Dabei gab es Hinweise darauf, dass die gewünschten Zielkomplexe **23** entstanden sind (Schema 58). Aufgrund der geringen vorhandenen Quantität der Liganden war es jedoch schwierig, die Umsetzungen mit Ruthenium zu optimieren. Gelingt dies, könnten die Zielkomplexe als Katalysatoren, zum Beispiel für die *E/Z*-selektive Olefinmetathese, getestet werden.



Schema 58: Reaktionsweg zu den Komplexen **23**.

Um verschiedene Bedingungen zur Einführung eines Metallsubstituenten an einem ähnlichen System zu testen, wurde in guter Ausbeute das Referenzsystem **25** hergestellt. Es wurde mit einem Rutheniumprecursor unter verschiedenen Reaktionsbedingungen umgesetzt, mit dem Ziel, das Metall an einen anionischen C5-Kohlenstoff zu binden.



Schema 59: Reaktion ausgehend vom Liganden **25** zu den Komplexen **28** und **27**.

Auch hier wurde durch die Umsetzung mit verschiedenen Basen kein Produkt erhalten. Bei dem Versuch, das Ruthenium in die C,H-Bindung zu insertieren konnte, statt des gewünschten Produkts, Komplex **27** erhalten werden. Bei diesem wird das Ruthenium wahrscheinlich durch zwei Stickstoffatome koordiniert. Durch Umsetzung des Liganden mit Palladium(II)acetat konnte der analoge Komplex **28** synthetisiert werden (Schema 59).

Diese beiden Übergangsmetallkomplexe, die in guter Ausbeute erhalten werden, könnten zum Beispiel als Katalysatoren getestet werden. So weist der Komplex **27** strukturelle Ähnlichkeit zum Komplex **55** auf, der von Pericas et al. erfolgreich als Katalysator in asymmetrischen Reduktion von Ketonen eingesetzt wurde (Abbildung 54).^[50]

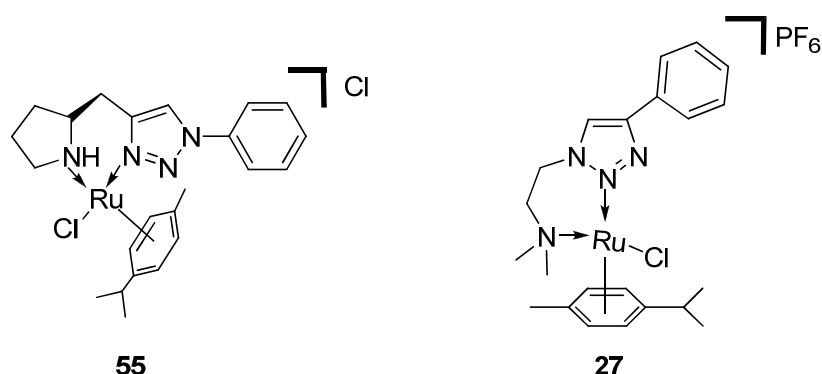
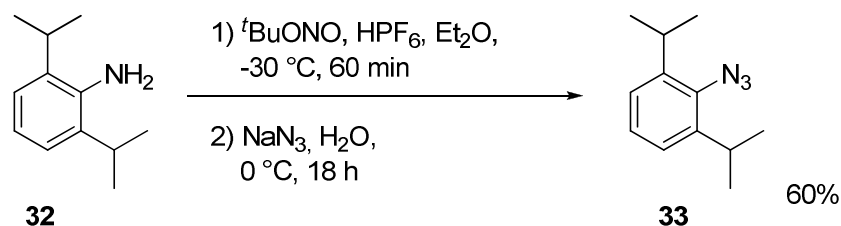


Abbildung 54: Vergleich des von Pericas et al. synthetisierten Katalysators **55** und des in der Arbeit hergestellten Rutheniumkomplexes **27**.^[50]

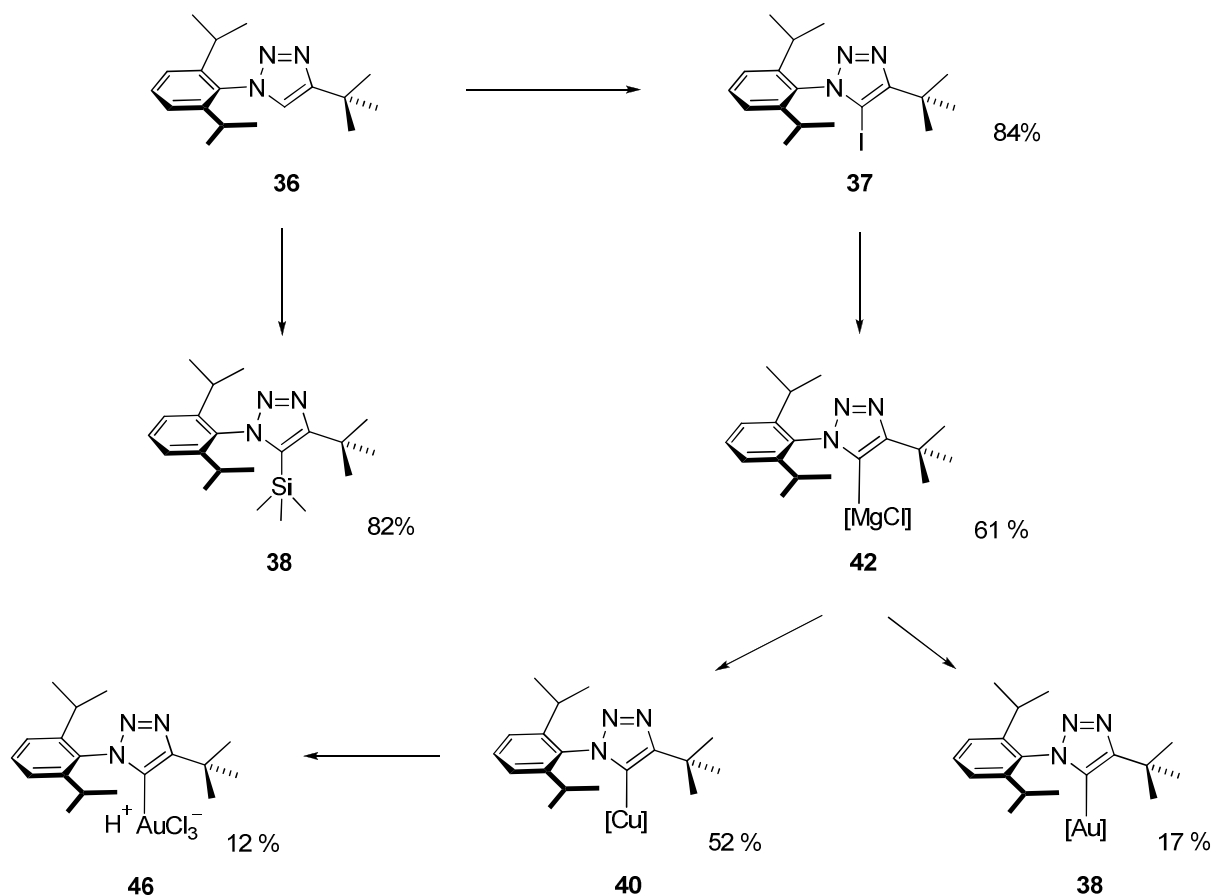
Es wurde bereits versucht, unter Verwendung von Platin(II)chlorid, das mit Pyridin in Lösung gebracht wurde, den Liganden **25** auch an dieses Übergangsmetall zu binden, doch konnte das koordinierende Pyridin nicht ausgetauscht werden. Hier wäre es interessant, weitere Platin-Precursor zu testen, um den gewünschten Komplex zu erhalten. Möglicherweise könnte er, in Analogie zu *cis*-Platin, in der Krebstherapie getestet werden.^[108] Dort haben sich quadratisch-planare Platin-Komplexe mit aromatischen Liganden durch ihre Fähigkeit zur Interkalation in die DNA als sehr nützlich erwiesen.^[109]

Der zweite Teil der Doktorarbeit war die Synthese eines sterisch anspruchsvollen, anionischen Liganden auf Grundlage 1,4-disubstituierter 1,2,3-Triazole, der strukturell einem *N*-heterocyclischen Carben ähneln, aber andere elektronische Eigenschaften aufweisen sollte. Das für die CuAAC notwendige Azid **33** wurde mittels einer in dieser Arbeit entwickelten und optimierten Synthese synthetisiert.^[110]



Schema 60: Im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Syntheseroute zum Azid **33**.

Anschließend wurde das 1,2,3-Triazol **36** in guter Ausbeute hergestellt und erfolgreich derivatisiert. Nach Deprotonierung mit *n*-Butyllithium konnte das Iod- **37** und das Trimethylsilylderivat **38** erhalten werden. Das Iodderivat **37** wurde durch Reaktion mit Isopropylmagnesiumchlorid in ein Grignardreagens **42** überführt. Dieses wurde erfolgreich mit den Münzmetallen Kupfer und Gold zu Metallkomplexen umgesetzt (Schema 61).



Schema 61: Derivatisierung des 1,2,3-Triazols **36**.

Bei der Synthese des Goldkomplexes **38** war die Ausbeute aufgrund von, wahrscheinlich im Precursor (Dimethylsulfid)gold(I)chlorid vorhandenen, Säurespuren nur gering; dies könnte durch die Wahl eines alternativen Vorläuferkomplexes noch verbessert werden. Auch hier gäbe es die Möglichkeit, die erhaltenen Komplexe auf ihre Fähigkeit als Katalysatoren zu prüfen.

Bei der Synthese des Gold(I)triazolids **38** wurde ein in Lösung instabiles Nebenprodukt **45** erhalten, bei dem das Gold wahrscheinlich durch den N3-Stickstoff des Heterocyclus koordiniert wird. Es wäre interessant, dieses Intermediat durch einen weiteren Donorliganden, wie zum Beispiel ein Phosphin, zu stabilisieren und zu isolieren. Ähnliche, von Shi et al. synthetisierte, Triazol-gold(I)komplexe katalysieren erfolgreich z.B. Hydroaminierungen oder die Hashmi Phenolsynthese (Abbildung 55).^[111] Eine weitere Einsatzmöglichkeit für einen solchen Komplexe wäre in der Krebstherapie. Dort wurden bereits ähnliche Gold(I)-Komplexe als wirksam beschrieben.^[112]

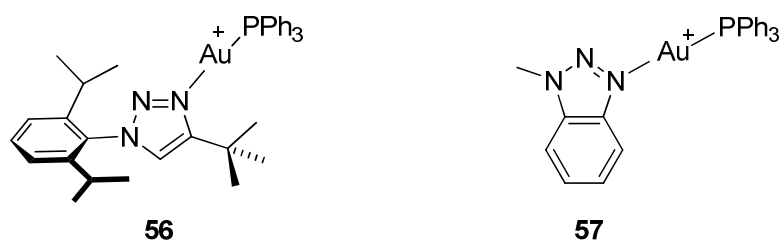
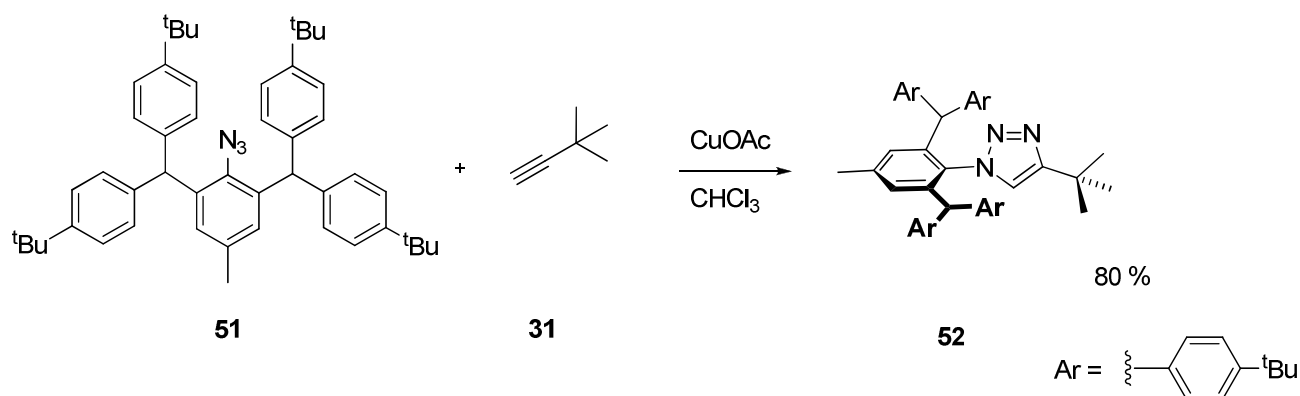


Abbildung 55: Möglicher Komplex **56** im Vergleich zu erfolgreich in der Hashmi Phenolsynthese als Katalysator eingesetzten Komplex **57**.^[111b]

Nachdem die Synthese und Derivatisierung des Triazols **36** so erfolgreich verlaufen war, wurde versucht, den sterischen Anspruch des Moleküls noch zu erhöhen. Deshalb wurde aus dem Amin **50** das Azid **51** in guter Ausbeute synthetisiert und anschließend in einer CuAAC erfolgreich zum Triazol **52** umgesetzt (Schema 62).



Schema 62: CuAAC des sterisch anspruchsvollen Azids **51** mit *tert*-Butylacetylen **31** zum 1,2,3-Triazol **52**.

Bei der Derivatisierung des 1,2,3-Triazols **52** konnte in ersten Versuchen kein positives Ergebnis erzielt werden, auch hier bestünde noch Handlungsbedarf für weitere Arbeiten, so könnten noch eine Vielzahl an Basen für die nötige Deprotonierung getestet werden.

8. Experimenteller Teil

8.1. Allgemeines und Messmethoden

Chemikalien und Lösungsmittel

Für die in diesem Forschungsbericht beschriebenen Synthesen wurden, soweit nicht anders vermerkt, Lösungsmittel und Chemikalien benutzt, die über die Chemikalienausgabe der Universität Heidelberg bezogen oder direkt bei den Firmen Acros, Aldrich, Fluka, Merck und TCI gekauft wurden. Die verwendeten absoluten Lösungsmittel Tetrahydrofuran, Dichlormethan, Acetonitril und Toluol wurden der Trocknungsapparatur MB SPS-800 mit Trocknungssäulen der Universität Heidelberg entnommen. Absoluter Diethylether wurde über Natrium getrocknet und frisch abdestilliert. Deuterierte Lösungsmittel für NMR-Spektren und NMR-Versuche wurden über die Firmen Deutero GmbH und Euriso-Top bezogen. Als Schutzgas wurde Stickstoff oder Argon verwendet.

Kernspinresonanz (NMR)

^1H -NMR-Spektren wurden bei 27 °C auf Geräten der Firma Bruker aufgenommen. Es standen folgende Geräte zur Verfügung: ARX-250 (250 MHz), Bruker Avance DRX 300 (300 MHz), Bruker Avance III 400 (400 MHz), Bruker Avance 500 (500 MHz), Bruker Avance III 600 (600 MHz). Die Kalibrierung wurde durch die jeweiligen Lösungsmittelsignale vorgenommen. Chemische Verschiebungen δ wurden in ppm angegeben, Kopplungskonstanten J in Hz. Zur Beschreibung der Multiplizitäten der Signale wurden folgende Abkürzungen verwendet: s – Singulett, d – Duplett, t – Triplett, q – Quartett, sept – Septett, m – Multipllett, sowie deren Kombinationen. ^{13}C -NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur auf folgenden Geräten Protonen--entkoppelt aufgenommen: Bruker Avance 300 (75 MHz) und Bruker Avance 500 (126 MHz). Zur Kalibrierung der Spektren dienten Lösungsmittelsignale der eingesetzten deuterierten Lösungsmittel.^[113]

Infrarotspektroskopie (IR)

Sämtliche Infrarotspektren wurden auf einem Infrarotspektrometer Vector 22 FT-IR der Firma Bruker aufgenommen. Die Substanzen wurden als KBr-Pressling oder als Film vermessen. Die Lage der Absorptionsbanden wurde in Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ mit der Einheit cm^{-1} angegeben. Zur Beschreibung der Bandenintensität und Form wurden folgende Abkürzungen verwendet: w – wenig intensiv, m – mittel intensiv, s – stark, b – breit.

Massenspektrometrie (MS)

Massenspektren und hochaufgelöste Massenspektren wurden am Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg unter der Leitung von Dr. Gross und seinen Mitarbeitern an folgenden Geräten aufgenommen: Vakkum Generators ZAB-2F, Finnigan MAT TSQ 700 und JEOL JMS-700. Neben der Ionisationsmethode und dem Molpeak wurden zusätzlich der Basispeak und charakteristische Fragmentierungen unter Angabe ihrer relativen Intensitäten angegeben. Als FAB-Matrix diente 3-Nitrobenzylalkohol (NBA).

Röntgenkristallstrukturanalysen

Kristallstrukturanalysen wurden am Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg von Dr. Frank Rominger und Frank Dallmann auf folgenden Geräten gemessen: Bruker Smart CCD, Bruker Apex und Bruker Apex-II Quazar Diffraktometer. Zur Auswertung und grafischen Darstellung der Röntgenstrukturdaten wurden die Programme POV-Ray und Ortep verwendet.^[114] Die in dieser Forschungsarbeit synthetisierten Stoffe wurden mit Hilfe des Programmes ConQuest mit der Cambridge Structural Database verglichen.

Elementaranalysen

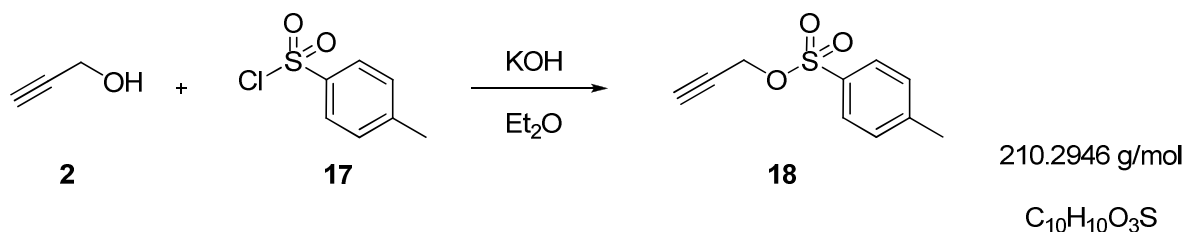
Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor der Universität Heidelberg an einem Elementar Vario EL und einem Elementar Vario MIKRO cube Gerät gemessen.

Schmelzpunkte

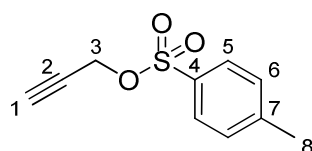
Die angegebenen Schmelzpunkte wurden in einer offenen Glaskapillare mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur der Firma Gallenkamp bestimmt. Die angegebenen Schmelzpunkte wurden nicht korrigiert.

8.2. Synthese der tridentaten Liganden

8.2.1. Prop-2-in-*p*-toluolsulfonat (**18**)



Propargylalkohol (**2**) (0.80 g, 14.3 mmol, 1 eq) wird zusammen mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (**17**) (3.10 g, 16.3 mmol, 1.1 eq) in 25 mL Diethylether gelöst. Anschließend wird fein gepulvertes Kaliumhydroxidpulver (7.86 g, 0.14 mmol, 0.01 eq) hinzugegeben und die Lösung über 30 min gerührt. Danach wird die Reaktionsmischung auf 50 mL Eiswasser gegeben, die Phasen werden im Scheidetrichter getrennt, die wässrige Phase wird noch zweimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält das Produkt **18** in quantitativer Ausbeute.



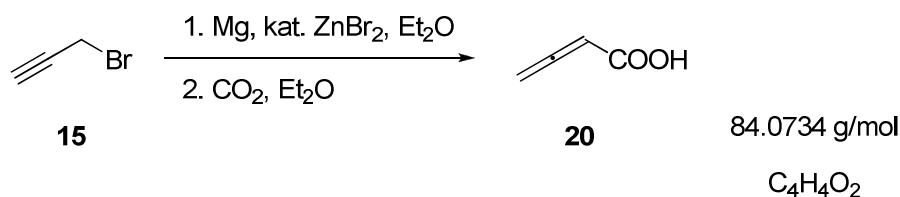
¹H-NMR (250.133 MHz, CDCl₃):

[IM194]

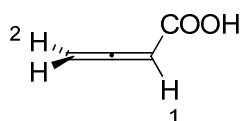
$\delta = 2.43$ (s, H⁸, 3 H), 2.48 (t, $^4J_{H,H} = 2.5$ Hz, H¹, 1 H), 4.67 (d, $^4J_{H,H} = 2.5$ Hz, H³, 2 H), 7.33 (d, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, H⁶, 2 H), 7.78 (d, $^3J_{H,H} = 7.5$ Hz, H⁵, 2 H).

Literatur:

Die Substanz wurde nach einer Vorschrift von Aidhen et al. synthetisiert.^[74]

8.2.2. Buta-2,3-diensäure (**20**)

Ein Schlenkcolben wird mit Zinkbromid (0.23 g, 1.0 mmol, 4 mol%) und Magnesiumspänen (1.22 g, 50.0 mmol, 2 eq) befüllt und im Vakuum ausgeheizt. Nach Abkühlen wird die Mischung in trockenem Ether (20 mL) suspendiert und langsam eine 80%ige Lösung von Propargylbromid (**15**) in Toluol (2.16 mL, 25.0 mmol, 1 eq) über eine Spritze zugegeben. Nach Rühren über eine Stunde wird durch die Lösung gasförmiges Kohlendioxid, das sich in Form von Trockeneis (4.4 g, 100 mmol, 4 eq) in einem angeschlossenen Kolben befindet, durchgeleitet. Die Lösung wird über Nacht stehen gelassen und dann mit Wasser (6 mL) und konzentrierter Salzsäure (6 mL) versetzt. Anschließend wird mit Diethylether extrahiert und die organische Phase mit NaOH-Lösung (4M) gewaschen. Die wässrige Phase wird mit Salzsäure sauer gestellt und nochmals mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält das Rohprodukt **20** als gelbes Öl, verunreinigt mit gebildeter But-2-insäure, in einer Ausbeute von 43%.



¹H-NMR (250.132 MHz, CDCl₃):

[IM283]

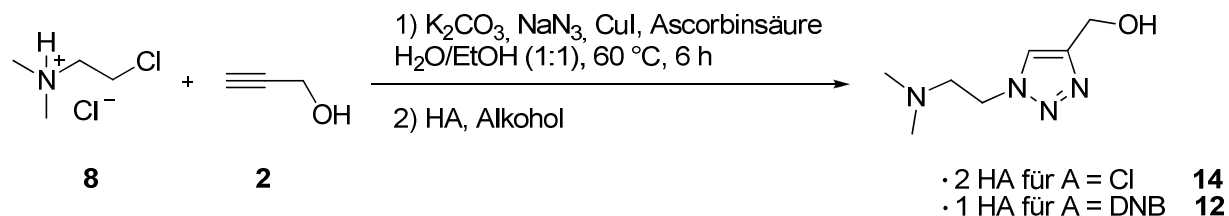
$\delta = 5.29$ (d, $^4J_{H,H} = 5$ Hz, H², 2 H), 5.64 (t, $^4J_{H,H} = 5$ Hz, H¹, 1 H).

TOF-MS ESI-:

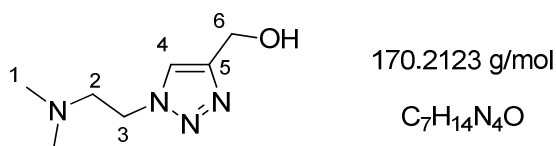
$m/z = 83.1$ [M - H]⁻

Literatur:

Die Grignardbildung erfolgte nach einer Vorschrift von Kobayashi et al., die Umsetzung mit Kohlendioxid in Form von Trockeneis wurde nach einer Vorschrift von Brown et al. durchgeführt. ^[76a] ^[76b, 79] Das Produkt ist bereits literaturbekannt. ^[79]

8.2.3. 1-[2-(*N,N*-Dimethylamino)ethyl]-4-hydroxymethyl-1,2,3-triazoliumsalm


Das 2-Chloro-*N,N*-dimethylethanaminhydrochlorid (**8**) (18.14 g, 126.00 mmol, 2.1 eq) wird, gelöst in 200 mL Wasser, vorgelegt. Es wird Kaliumcarbonat (8.84 g, 64.00 mmol, 1.1 eq) und, sobald dieses vollständig gelöst ist, Natriumazid (7.8 g, 120.00 mmol, 2 eq) zugegeben. Nacheinander erfolgt nun die Zugabe von 200 mL Ethanol, Propargylalkohol (**2**) (3.36 g, 3.50 mL, 60.00 mmol, 1 eq) und Kupfer(I)iodid (1.14 g, 6.00 mmol, 0.01 eq). Schließlich wird noch eine Spatelspitze Ascorbinsäure zugesetzt. Nachdem der pH-Wert der Reaktionsmischung auf $pH \approx 8$ eingestellt wurde, wird für 6 h unter Rühren auf 60 °C erhitzt. Danach wird mit Methylenchlorid extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Der in Isopropanol aufgenommene Rückstand wird mit konzentrierter Salzsäure (3.12 mL, 37.44 mmol, 2.20 eq) angesäuert und das gewünschte Reaktionsprodukt mit Diethylether ausgefällt. Nach Reinigung durch Umkristallisieren aus Methanol wird das Produkt **14** als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 16% erhalten. Alternativ wird das Rohprodukt zur Reinigung in Ethanol gelöst und mit 3,5-Dinitrobenzoesäure (3.97 g, 18.72 mmol, 1.10 eq) versetzt. Nach Rühren über Nacht wird das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt, man erhält ein braunes Öl. Nach Umkristallisieren aus Dioxan wird das Produkt **12** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 21% erhalten.

**¹H-NMR (300.080 MHz, CDCl₃):****[AE01]**

δ = 2.26 (s, H¹, 6 H), 2.74 (t, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, H², 2 H), 4.42 (t, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, H³, 2 H), 4.76 (s, H⁶, 2 H), 7.66 (s, H⁴, 1 H).

¹³C-NMR (75.464 MHz, CDCl₃):

δ = 45.4 (C¹), 48.1 (C³), 56.6 (C⁶), 58.7 (C²), 122.3 (C⁴), 147.7 (C⁵).

TOF-MS ESI+:

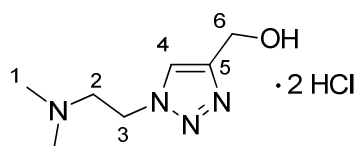
m/z = 171.0 [Alkohol + H]⁺

IR (KBr):**[IM208]**

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3375 (w), 2950 (m), 2869 (m), 2828 (m), 1649 (s), 1614 (m), 1463 (m), 1230 (m), 1155 (s), 1127 (s), 1044 (w), 778 (s).

Literatur:

Die Bedingungen der CuAAC wurden nach einer Vorschrift von Gallardo et al. entwickelt, es wurde jedoch auf Triethylamin als Hilfsbase verzichtet und Ascorbinsäure als Oxidationsmittel zusätzlich hinzugefügt.^[62]



243.1341 g/mol

 $C_7H_{16}Cl_2N_4O$ **1H -NMR (300.081 MHz, d_6 -DMSO):****[AE09B]**

$\delta = 2.77$ (d, $^3J_{H,H} = 3.0$ Hz, H^1 , 6 H), 3.61 (dt, $^3J_{H,H} = 3.0$ Hz, $^3J_{H,H} = 6.0$ Hz, H^2 , 2 H), 4.53 (s, H^6 , 2 H), 4.84 (t, H^3 , $^3J_{H,H} = 3.0$ Hz, 2 H), 8.10 (s, H^4 , 1 H).

 ^{13}C -NMR (75.464 MHz, d_6 -DMSO):

$\delta = 42.3$ (C^1), 44.1 (C^3), 54.9 (C^2 , C^6), 123.4 (C^4), 148.3 (C^5).

TOF-MS ESI+:

$m/z = 171.0$ [Alkohol + H]⁺

IR (KBr):**[IM199]**

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3396 (w), 3098 (s), 2963 (m), 2705 (m), 2359 (s), 1967 (s), 1903 (s), 1628 (m), 1585 (s), 1464 (s), 1422 (s), 1373 (s), 1339 (s), 1200 (s), 1170 (s), 1152 (s), 1064 (m), 1013 (s), 980 (s), 859 (s).

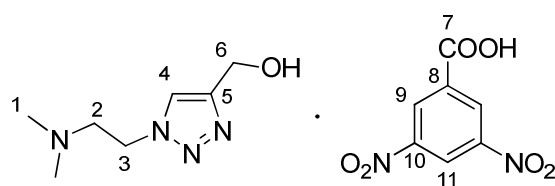
EA: $C_7H_{16}Cl_2N_4O$

berechnet: C 34.58%, H 6.63%, N 23.05%

gefunden: C 34.57%, H 6.40%, N 22.76%

Schmelzpunkt: 137 °C

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse: siehe Anhang



382.3287 g/mol

 $C_{14}H_{18}N_6O_7$ **$^1\text{H-NMR}$ (250.136 MHz, d_6 -DMSO):** **[IM271]**

$\delta = 2.58$ (2, H^1 , 6 H), 3.29 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, H^2 , 2 H), 4.49 (s, H^6 , 2 H), 4.70 (t, H^3 , $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 2 H), 8.03 (s, H^4 , 1 H), 8.89 (t, $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$ Hz, H^{11} , 1 H), 8.95 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$ Hz, H^9 , 2 H).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (74.476 MHz, d_6 -DMSO):

$\delta = 42.7$ (C^1), 45.5 (C^3), 46.2 (C^2), 54.8 (C^6), 123.4 (C^4), 54.8 (C^5), 121.6 (C^9), 128.8 (C^{11}), 135.4 (C^8), 148.2 (C^{10}), 164.0 (C^7).

TOF-MS FAB+:

$m/z = 171.2$ [Kation]⁺

TOF-MS ESI-:

$m/z = 210.9$ [Anion]⁻

IR (KBr):**[IM271]**

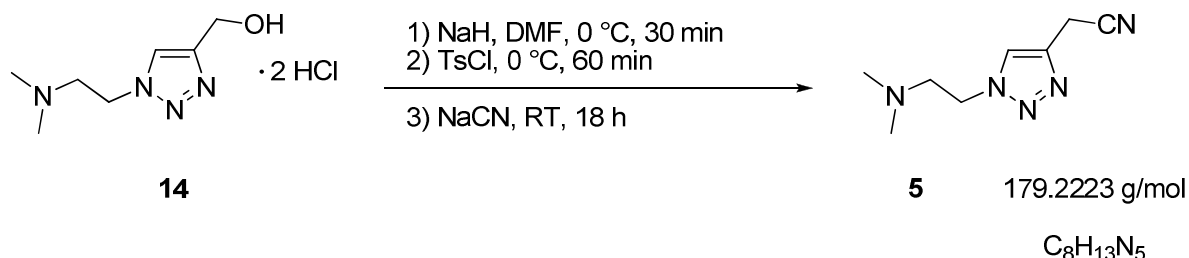
$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3371 (w), 3130 (s), 3104 (s), 3087 (m), 2955 (m), 1623 (m), 1540 (m), 1458 (s), 1351 (m), 1288 (m), 1205 (s), 912 (s), 855 (s), 796 (s), 733 (s), 719 (s).

EA: $C_{14}H_{18}N_6O_7$

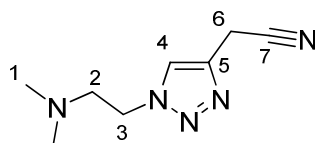
berechnet: C 43.98%, H 4.75%, N 21.98%

gefunden: C 43.46%, H 4.64%, N 21.76%

Schmelzpunkt: 161 °C

8.2.4. 1-[2-(*N,N*-Dimethylamino)ethenyl]-4-cyanomethyl-1,2,3-triazol (**5**)

Der Alkohol **14** (1.40 g, 5.77 mmol, 1 eq) wird in 40 mL absolutem *N,N*-Dimethylformamid suspendiert. Unter Rühren und Kühlen mittels Eis auf 0 °C wird zunächst Natriumhydrid (60 % in Weißöl, 923.20 mg, 23.08 mmol, 4 eq) zugegeben. Nach 30 min erfolgt die Zugabe des *p*-Toluolsulfonsäurechlorids (2.20 g, 11.54 mmol, 2 g) und nach weiteren 60 min wird Natriumcyanid (848.40 mg, 17.31 mmol, 3 eq) zugesetzt. Die erhaltene Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von Wasser und Methylchlorid zur Reaktionslösung wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Methylchlorid extrahiert. Schließlich werden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Erhalten wird das unreine Produkt **5** als braun/schwarze, ölige Flüssigkeit.



$^1\text{H-NMR}$ (300.192 MHz, CDCl_3):

[AE07]

$\delta = 2.25$ (s, H^1 , 6 H), 2.73 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, H^2 , 2 H), 3.84 (s, H^6 , 2 H), 4.42 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, H^3 , 2 H), 7.75 (s, H^4 , 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.492 MHz, CDCl_3):

$\delta = 15.4$ (C^6), 36.5 (C^2), 48.3 (C^3), 58.7 (C^2), 116.6 (C^7), 127.8 (C^4), 162.5 (C^5).

TOF-MS ESI+:

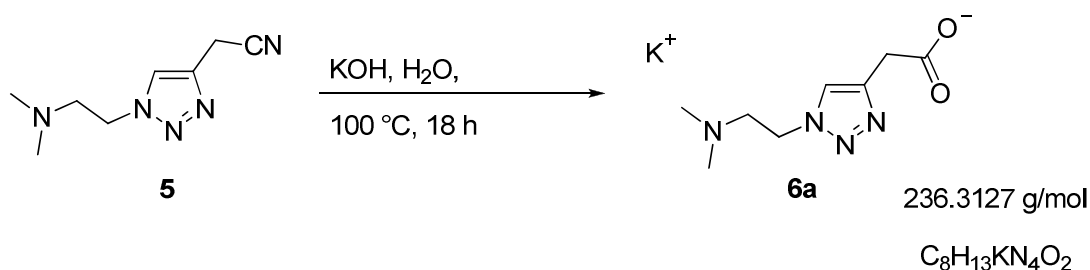
$m/z = 180.1 [M + H]^+$

IR (KBr):**[IM353]**

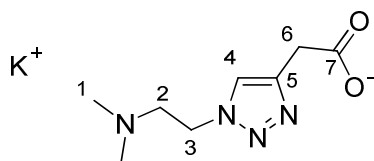
$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3025 (s), 2954 (s), 2930 (s), 2858 (m), 2777 (s), 1775 (m), 1671 (m), 1460 (m), 1379 (s), 1338 (s), 1278 (m), 1242 (s), 1158 (m), 1036 (w), 1007 (s), 772 (m), 761 (s), 723 (s), 551 (s).

Literatur:

Der erste Schritt der Eintopfreaktion, die Synthese zum Tosylchlorid, erfolgte analog einer Vorschrift von Maryanoff et al..^[72]

8.2.5. Kalium-1-[2-(*N,N*-dimethylamino)ethyl]-1,2,3-triazol-4-acetat (6a)

Eine Mischung aus Rohprodukt **5** (737.97 mg, 4.12 mmol, 1 eq), 14 mL Wasser und fein gepulvertem Kaliumhydroxid (693.53 mg, 12.36 mmol, 3 eq) wird über Nacht bei 100 °C unter Rückflussbedingungen erhitzt. Die Reaktionsmischung wird danach unter vermindertem Druck eingeeengt und der Rückstand mit Dichlormethan gewaschen. Anschließend wird die wässrige Phase mit 1 molarer Salzsäure angesäuert (pH ≈ 4), nochmals mit Dichlormethan gewaschen, danach wieder mit Natriumhydroxid-Plättchen basisch gestellt (pH ≈ 10) und schließlich wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck vollständig entfernt. Das Rohprodukt wird in Form eines Feststoffes erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (300.191 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$):

[AE027A]

$\delta = 2.16$ (s, H^1 , 6 H), 2.66 (m, H^2 , 2 H), 3.45 (s, H^6 , 2 H), 4.40 (m, H^3 , 2 H), 7.86 (s, H^4 , 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.492 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$):

$\delta = 33.73$ (C^6), 44.87 (C^1), 47.06 (C^3), 57.34 (C^2), 123.18 (C^4), 142.43 (C^5), 172.42 (C^7).

TOF-MS ESI+:

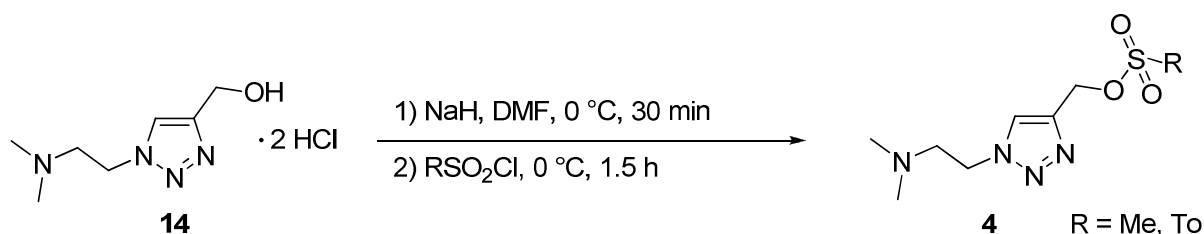
$m/z = 198.1$ [$\text{A} + 2\text{H}$] $^+$

IR (KBr):

[IM332]

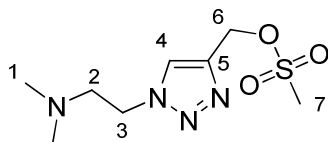
$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3408 (w), 2255 (s), 2128 (s), 1650 (m), 1483 (s), 1245 (s), 1157 (s), 1048 (m), 1025 (s), 999 (m), 827 (s), 766 (s), 623 (w).

8.2.6. 1-[2-(*N,N*-Dimethylamino)ethyl]-sulfonsäuremethylester-1,2,3-triazol (**4**)



Der Alkohol **14** (870.00 mg, 3.59 mmol, 1 eq) wird in absolutem Dimethylformamid (25.00 mL) suspendiert und nach Kühlung mittels Eisbad auf 0 °C erfolgt Zugabe des Natriumhydrids (60 % in Weißöl, 441.00 mg, 11.49 mmol, 3.2 eq). Nach 45 Minuten wird

das Methan- bzw. *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (Me: 0.56 mL, 7.18 mmol, 2 eq; To: 1.36 g, 7.18 mmol, 2 eq) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 1.5 h bei 0 °C gerührt, danach wird mit Methylenchlorid verdünnt und schließlich mit Wasser gequenchet. Nachdem mit gesättigter Natriumcarbonat-Lösung alkalisiert wurde, wird mit Methylenchlorid extrahiert. Den über Magnesiumsulfat getrockneten, vereinigten organischen Phasen wird unter vermindertem Druck das Lösungsmittel entzogen. Das mit Dimethylformamid verunreinigte Rohprodukt **4** wird in Form einer leicht trüben, farblosen, zähen Flüssigkeit erhalten.



248.3026 g/mol

C₈H₁₆N₄O₃S**¹H-NMR (400.181 MHz, CDCl₃):****[IM529]**

δ = 2.91 (s, H¹, 6 H), 3.66 (s, H⁷, 3 H), 3.84 (t, ³J_{HH} = 8 Hz, H², 2 H), 4.73 (s, H⁶, 2 H), 5.10 (t, ³J_{HH} = 8 Hz, H³, 2 H), 8.47 (s, H⁴, 1 H).

¹³C-NMR (100.625 MHz, CDCl₃):

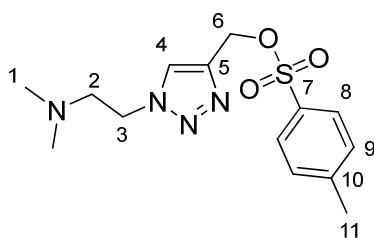
δ = 32.9 (C⁷), 37.5 (C¹), 44.9 (C⁶), 56.1 (C³), 66.4 (C²), 124.7 (C⁴), 145.3 (C⁵).

TOF-MS ESI+:

m/z = 249.5 [M + H]⁺

IR (Film):**[IM527]**

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3452 (w), 2928 (m), 2854 (s), 1667 (m), 1459 (s), 1414 (s), 1207 (w), 1101 (s), 1059 (s), 784 (s), 663 (s), 562 (s), 537 (s).



324.3986 g/mol

 $C_{14}H_{20}N_4O_3S$ **$^1\text{H-NMR}$ (300.192 MHz, CDCl_3):** **[AE23C]**

$\delta = 2.29$ (s, H^{11} , 3 H), 2.52 (s, H^1 , 6 H), 3.69 (m, H^2 , 2 H), 4.49 (s, H^6 , 2 H), 4.89 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz, H^3 , 2 H), 7.20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9$ Hz, H^9 , 2 H), 7.50 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9$ Hz, H^8 , 2 H), 8.21 (s, H^4 , 1 H).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (75.483 MHz, CDCl_3):

$\delta = 21.4$ (C^{11}), 34.6 (C^6), 37.6 (C^1), 45.8 (C^3), 55.0 (C^2), 125.5 (C^4), 127.6 (C^8), 129.6 (C^9), 140.9 (C^5), 140.9 (C^7), 143.5 (C^{10}).

TOF-MS ESI+:

$m/z = 325.1$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$

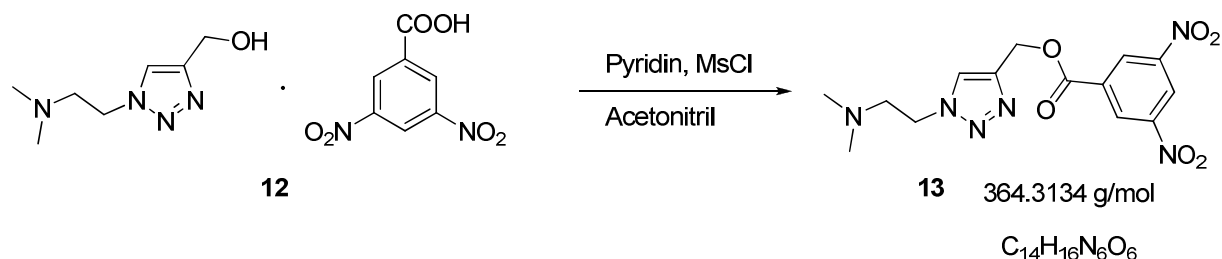
IR (Film):**[IM542]**

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3438 (w), 3134 (m), 3029 (s), 2927 (s), 2605 (m), 1668 (s), 1595 (s), 1467 (m), 1389 (s), 1340 (s), 1192 (w), 1122 (s), 1033 (s), 1010 (s), 819 (s), 724 (s), 683 (s), 568 (s).

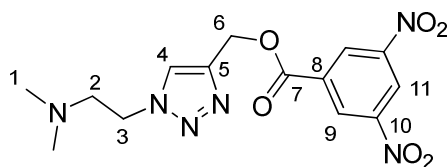
Literatur:

Die Synthese zum Mesyl- bzw. Tosylat erfolgte analog einer Vorschrift von Maryanoff et al..^[72]

8.2.7. 1-[2-(*N,N*-Dimethylamino)ethyl]-4-(3,5-dinitrobenzoesäure)methylester-1,2,3-triazol (**13**)



Das Triazoliumsalz **12** (0.4 g, 1 mmol, 1 eq) wird unter Schutzgas in 4 mL trockenem Acetonitril gelöst. Nach Zugabe von Pyridin (0.5 mL, 6 mmol, 6 eq) und Methansulfonsäurechlorid (0.2 mL, 2.5 mmol, 2.5 eq) wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Man erhält 200 mg Produkt **13** als gelbes Öl in einer Ausbeute von 55%.



$^1\text{H-NMR}$ (300.130 MHz, CDCl_3):

[IM270]

$\delta = 2.39$ (s, H^1 , 6 H), 2.96 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz, H^2 , 2 H), 4.57 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz, H^3 , 2 H), 5.54 (s, H^6 , 2 H), 7.95 (s, H^4 , 1 H), 9.10 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz, H^9 , 2 H), 9.16 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz, H^{11} , 1 H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (75.468 MHz, CDCl_3):

$\delta = 44.0$ (C^1), 46.7 (C^3), 57.1 (C^2), 58.6 (C^6), 121.6 (C^{11}), 124.2 (C^4), 128.7 (C^9), 132.5 (C^8), 140.4 (C^5), 147.6 (C^{10}), 161.4 (C^7).

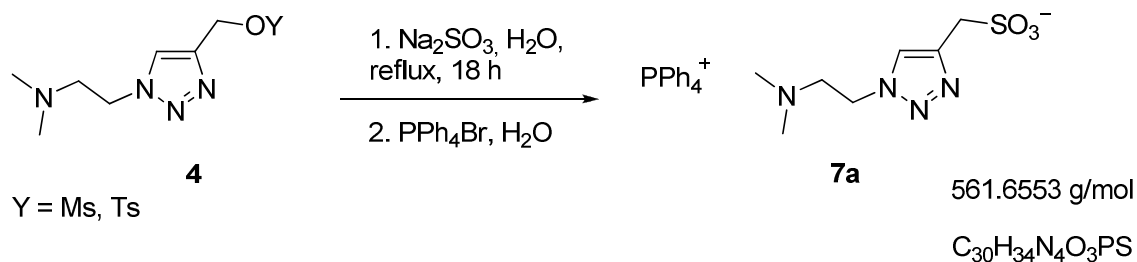
TOF-MS ESI+:

$m/z = 365.2$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$

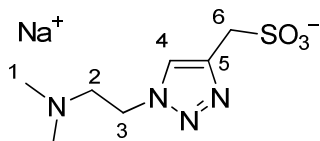
HR-MS (ESI+):

| | | | |
|----------------------|------------|----------|------------------|
| $C_{14}H_{18}N_6O_6$ | berechnet: | 365.1210 | |
| $[M+H]^+$ | gefunden: | 365.1212 | Diff.: +0.2 mmu. |

8.2.8. Tetraphenylphosphonium [(1-(2-(*N,N*-dimethylamino)ethyl)-1,2,3-triazolyl)-4-methylsulfonat] (7a)



Eine Mischung aus Mesylat **4a** (0.89 g, 3.59 mmol, 1 eq) bzw. Tosylat **4b** (1.16 g, 3.59 mmol, 1 eq), beide als Rohprodukt, und Natriumsulfit (452.00 mg, 3.59 mmol, 1 eq) wird in Wasser (21.00 mL) aufgenommen und über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird mit Methylenchlorid gewaschen und die wässrige Phase basisch gestellt (pH 10). Danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck vollständig entfernt. Das Rohprodukt **7** wird in Form eines farblosen Feststoffs erhalten. Es wird mit Tetraphenylphosphoniumbromid (1.50 g, 3.59 mmol, 1 eq) in Wasser (50 mL) solange erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt **7a** wird in Form eines weißen Feststoffes erhalten.



256.2589 g/mol

 $C_7H_{13}N_4NaO_3S$ **1H -NMR (300.192 MHz, d_6 -DMSO):****[AE025]**

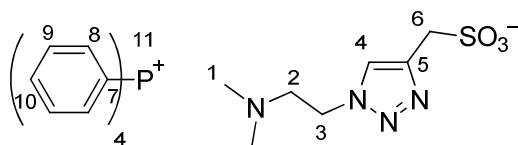
δ = 2.46 (s, H^1 , 6 H), 3.13 (m, H^2 , 2 H), 3.78 (s, H^6 , 2 H), 4.62 (m, H^3 , 2 H), 8.03 (s, H^4 , 1 H).

 ^{13}C -NMR (75.492 MHz, d_6 -DMSO):

δ = 43.6 (C^1), 45.6 (C^3), 54.9 (C^6), 56.6 (C^2), 123.1 (C^4), 162.4 (C^5).

TOF-MS ESI-:

m/z = 233.1 [$M - Na$] $^-$



341.3458 g/mol

 $C_{13}H_{18}N_4O_3PS$ **1H -NMR (300.510 MHz, d_6 -DMSO):****[IM519b]**

δ = 2.15 (s, H^1 , 6 H), 2.66 (t, $^3J_{HH} = 6$ Hz, H^2 , 2 H), 3.45 (s, H^6 , 2 H), 4.41 (t, $^3J_{HH} = 6$ Hz, H^3 , 2 H), 7.71-8.00 (m, H^8 , H^9 , H^{10} , 20 H), 8.07 (s, H^4 , 1 H).

 ^{13}C -NMR (100.625 MHz, d_6 -DMSO):

δ = 44.5 (C^1), 47.1 (C^3), 54.3 (C^6), 58.8 (C^2), 117.2 (C^7), 123.8 (C^4), 130.46 (C^9), 134.5 (C^8), 135.7 (C^{10}), 143.4 (C^5).

TOF-MS ESI-:

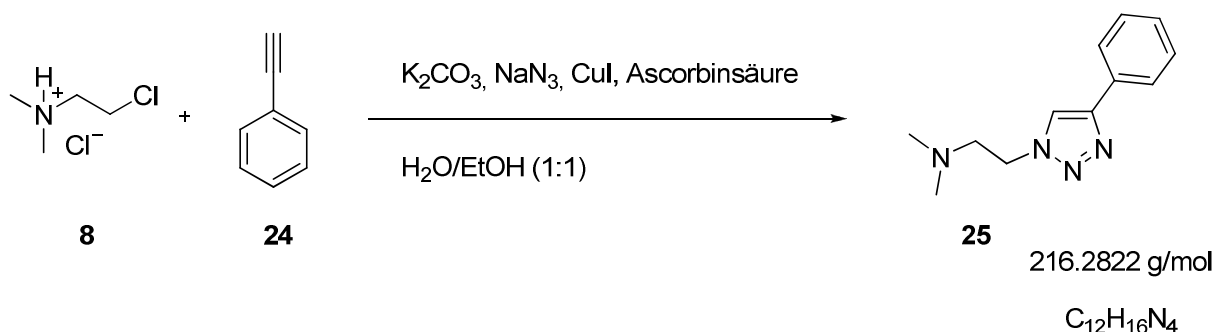
m/z = 233.1 [$M - PPh_4$] $^-$

IR (KBr):

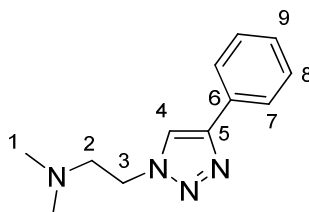
[IM519]

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3424 (w), 3064 (s), 2001 (m), 1616 (s), 1585 (s), 1441 (s), 1318 (s), 1194 (m), 1108 (s), 997 (s), 760 (s), 696 (s), 530 (m).

8.2.9. 1-[2-(*N,N*-Dimethylamino)ethyl]-4-phenyl-1,2,3-triazol (**25**)



Das 2-Chloro-*N,N*-dimethylethanaminhydrochlorid (**8**) (5.76 g, 40.00 mmol, 1.5 eq) wird, gelöst in 100 mL Wasser, vorgelegt. Es wird Kaliumcarbonat (3.04 g, 22.00 mmol, 1.6 eq) und, sobald dieses vollständig gelöst ist, Natriumazid (2.6 g, 40.00 mmol, 1.5 eq) zugegeben. Nacheinander erfolgt nun die Zugabe von 100 mL Ethanol, Phenylacetylen (**24**) (3.06 g, 3.30 mL, 30.00 mmol, 1 eq) und Kupfer(I)iodid (0.57 g, 3.00 mmol, 0.01 eq). Schließlich wird noch eine Spatelspitze Ascorbinsäure zugesetzt. Nachdem der pH-Wert der Reaktionsmischung auf pH ≈ 8 eingestellt wurde, wird über 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird mit Methylenchlorid extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wird in Pentan gerührt. Aus der Lösung fällt das Produkt **25** in Form farbloser Kristalle aus, es wird in einer Ausbeute von 30% erhalten.

**¹H-NMR (400.180 MHz, CDCl₃):****[IM461]**

δ = 2.34 (s, H¹, 6 H), 2.87 (d, ³J_{HH} = 8 Hz, H², 2 H), 4.53 (d, ³J_{HH} = 8 Hz, H³, 2 H), 7.32 (t, ³J_{HH} = 8 Hz, H⁹, 1 H), 7.41 (t, ³J_{HH} = 8 Hz, H⁸, 2 H), 7.83 (d, ³J_{HH} = 8 Hz, H⁷, 2 H), 7.93 (s, H⁴, 1 H).

¹³C-NMR (100.625 MHz, CDCl₃):

δ = 45.3 (C¹), 48.0 (C³), 58.7 (C²), 120.4 (C⁴), 125.7 (C⁷), 128.1 (C⁹), 128.8 (C⁸), 130.8 (C⁶), 147.7 (C⁵).

MS (FAB+):

m/z (%) = 217.1 [M+H]⁺

IR (KBr):**[IM461]**

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3416 (w), 3150 (s), 2982 (s), 2943 (m), 2853 (s), 2824 (s), 2769 (s), 1468 (s), 1226 (s), 1128 (s), 1053 (w), 937 (s), 698 (s).

EA: C₁₂H₁₆N₄

berechnet: C 66.64%, H 7.46%, N 25.90%

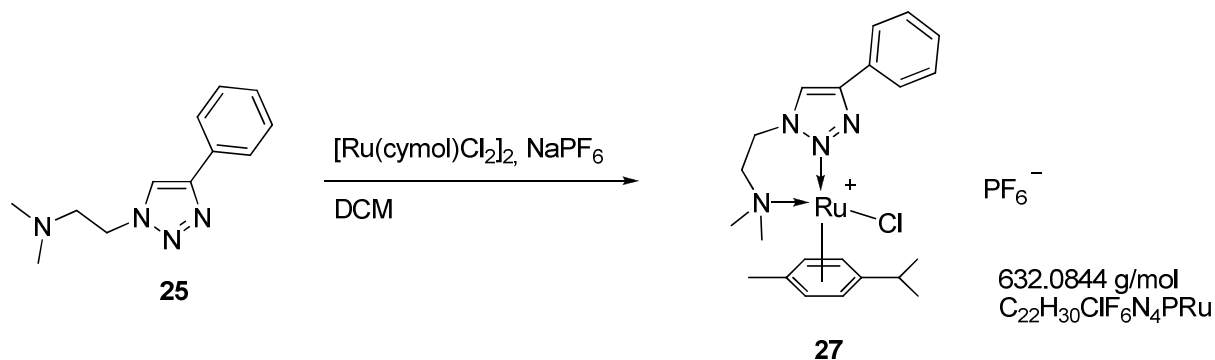
gefunden: C 66.82%, H 7.51%, N 25.64%

Schmelzpunkt: 83 °C

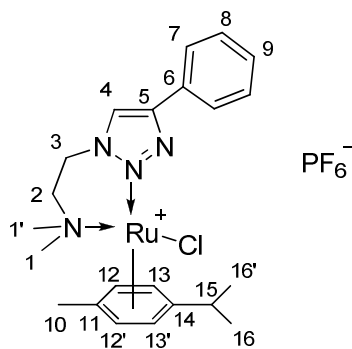
Einkristall-Röntgenstrukturanalyse:

siehe Anhang

8.2.10. [Chlorido-(*p*-cymol)-1-[2-(*N,N*-dimethylamino)ethyl]-4-phenyl-1,2,3-triazol-ruthenium(II)]hexafluorophosphat (**27**)



Das Dichloro(*p*-cymol)ruthenium(II)dimer (0.03 g, 0.05 mmol, 1 eq) wird zusammen mit Natriumhexafluorophosphat (17 mg, 0.1 mmol, 2 eq) und dem Triazol **25** (21 mg, 0.1 mmol, 2 eq) unter Schutzgas in 5 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Die Reaktionsmischung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag wird die Lösung abfiltriert, das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Dichlormethan/Pentan umkristallisiert. Man erhält das Produkt in Form eines gelben Feststoffes in einer Ausbeute von 73%.



$^1\text{H-NMR}$ (300.510 MHz, CD_2Cl_2):

[IM530]

$\delta = 1.01$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz, H^{16} oder $\text{H}^{16'}$, 3 H), 1.13 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz, H^{16} oder $\text{H}^{16'}$, 3 H), 2.13 (s, H^{10} , 3 H), 2.74 (sept., $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz, H^{15} , 1 H), 2.94 (s, H^1 oder $\text{H}^{1'}$, 3 H), 3.36 (s, H^1 oder $\text{H}^{1'}$, 3 H), $3.36 - 3.45$ (m, H^2 , 2 H), $4.39 - 4.43$ (m, H^3 , 2 H), 5.53 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz, H^{13} oder $\text{H}^{13'}$, 1 H), 5.59 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6$ Hz, H^{13} oder $\text{H}^{13'}$, 1 H), $5.62 - 5.64$ (m, H^{12} , 2 H), $7.33 - 7.36$ (m, H^9 , 1 H), $7.39 - 7.41$ (m, H^8 , 2 H), $7.74 - 7.75$ (m, H^7 , 2 H), 7.98 (s, H^4 , 1 H).

^{13}C -NMR (150.948 MHz, CD_2Cl_2):

$\delta = 17.9$ (C^{10}), 20.8 (C^{16} oder $\text{C}^{16'}$), 22.8 (C^{16} oder $\text{C}^{16'}$), 30.7 (C^{15}), 46.7 (C^3), 57.7 (C^1 oder $\text{C}^{1'}$), 58.5 (C^2), 65.7 (C^1 oder $\text{C}^{1'}$), 82.4 (C^{13} oder $\text{C}^{13'}$), 83.3 (C^{13} oder $\text{C}^{13'}$), 86.7 (C^{12} oder $\text{C}^{12'}$), 88.9 (C^{12} oder $\text{C}^{12'}$), 96.2 (C^{11}), 108.4 (C^{14}), 125.4 (C^4), 125.9 (C^7), 128.0 (C^6), 129.2 (C^9), 129.7 (C^8), 149.9 (C^5).

 ^{31}P -NMR (121.643 MHz, CDCl_3):

$\delta = -144.0$ (sept, $^1J_{P,F} = 755$ Hz, P).

MS (FAB+):

m/z (%) = 487.1 $[\text{M-PF}_6]^+$

HR-MS (FAB+):

| | | | |
|---|------------|----------|------------------|
| $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{ClN}_4\text{Ru}$ | berechnet: | 487.1197 | |
| $[\text{M-PF}_6]^+$ | gefunden: | 487.1164 | Diff.: -3.3 mmu. |

IR (KBr):**[IM530]**

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3445 (w), 3113 (s), 3065 (s), 2956 (s), 2928 (m), 2853 (s), 1553 (s), 1457 (s), 1327 (s), 1213 (s), 1132 (s), 1053 (w), 858 (s), 706 (s), 578 (s).

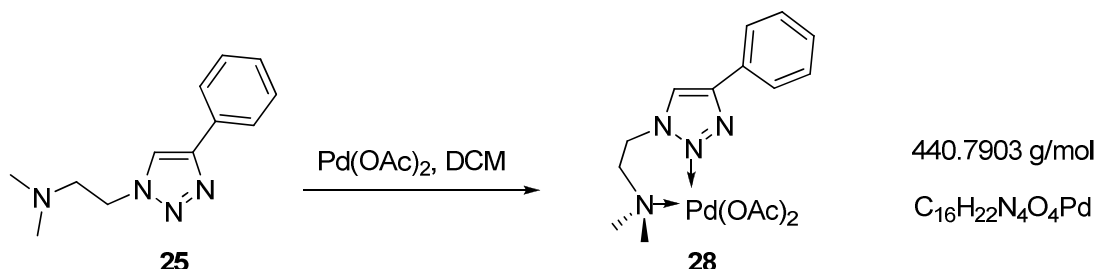
EA: $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{ClF}_6\text{N}_4\text{PRu}$

berechnet: C 41.81%, H 4.78%, N 8.87%

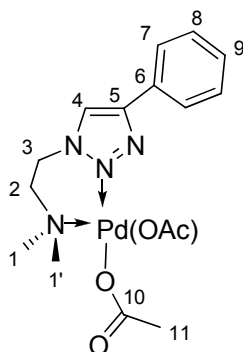
gefunden: C 41.92%, H 4.80%, N 8.52%

Schmelzpunkt: 172 °C

8.2.11. 1-[2-(N,N-dimethylamino)ethyl]-4-phenyl-1,2,3-triazol-palladium(II)acetat (28)



Das Triazol **25** (0.03 g, 0.14 mmol, 1 eq) wird zusammen mit Palladium(II)acetat (0.31 g, 0.14 mmol, 1 eq) unter Schutzgas in 7 mL trockenem Methylenchlorid gelöst und über 2 Tage gerührt. Anschließend wird die Lösung im Vakuum bis zur Trockene eingengt und der erhaltene Feststoff aus Toluol/Ether rumkristallisiert. Man erhält das Produkt **28** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 61%.



¹H-NMR (400.182 MHz, CD₂Cl₂):

[IM532]

δ = 1.78 (s, H¹ oder H^{1'}, 3 H), 1.83 (s, H¹ oder H^{1'}, 3 H), 2.56 (s, H¹¹, 6 H), 2.59 (m, H², 2 H), 4.63 – 4.65 (m, H³, 2 H), 7.26 – 7.33 (m, H⁸, H⁹, 3 H), 7.64 (d, ³J_{HH} = 8 Hz, H⁷, 2 H), 8.11 (s, H⁴, 1 H).

¹³C-NMR (100.625 MHz, CD₂Cl₂):

δ = 22.8 (C¹ oder C^{1'}), 23.0 (C¹ oder C^{1'}), 47.3 (C³), 50.8 (C¹¹), 61.0 (C²), 124.1 (C⁴), 125.8 (C⁷), 128.9 (C⁶), 129.1 (C⁸), 129.4 (C⁹), 148.6 (C⁵), 177.4 (C¹⁰).

MS (FAB+):

m/z (%) = 381.0 [M-OAc]⁺.

HR-MS (FAB+):

C₁₄H₁₉N₄O₂Pd berechnet: 381.0543

[M-OAc]⁺ gefunden: 381.0572 Diff.: +2.9 mmu.

IR (KBr):**[IM532]**

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3424 (w), 2925 (s), 1630 (s), 1608 (m), 1403 (s), 1372 (s), 1323 (s), 1198 (s), 1088 (s), 1021 (m), 919 (s), 795 (s), 769 (s), 720 (s), 695 (s).

EA: C₁₆H₂₂N₄O₄Pd

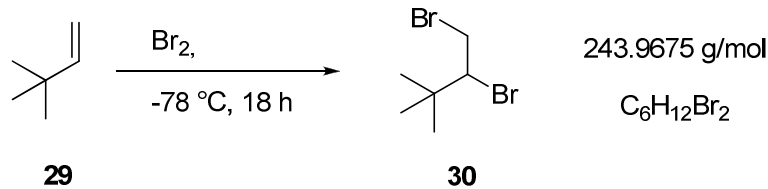
berechnet: C 43.60%, H 5.03%, N 12.71%

gefunden: C 43.60%, H 5.25%, N 11.85%

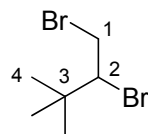
Schmelzpunkt: 162 °C

8.3. Sterisch anspruchsvoller Ligand

8.3.1. 1,2-Dibrom-3,3-dimethylbutan (**30**)



3,3-Dimethyl-1-buten (**29**) (12.6 g, 150 mmol, 1 eq) wird in einem Rundkolben vorgelegt und mittels Trockeneis/ Isopropanol auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Unter Rühren wird langsam Brom (24.0 g, 150 mmol, 1 eq) über 15 min mit einem Tropftrichter zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wird das Kühlbad entfernt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Am nächsten Tag wird die Lösung mit 15 mL dest. Wasser versetzt. Nach Trennung der Phasen im Scheidetrichter wird die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer verbleibt ein gelbliches Öl. Durch Destillation im Vakuum wird das Dibromid **30** (Sdp. = $90\text{ }^\circ\text{C}$, 18 mbar) als farblose Flüssigkeit in 85%iger Ausbeute erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (300.132 MHz, CDCl_3):

[FP07B]

$\delta = 1.12$ (s, H^4 , 9H), 3.57 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 10.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 10.2$ Hz, H^2 , 1H), 3.93-4.09 (m, H^1 , 2H).

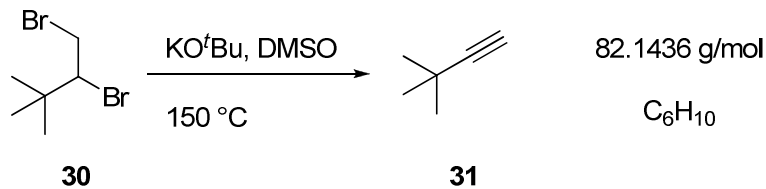
$^{13}\text{C-NMR}$ (75.476 MHz, CDCl_3):

$\delta = 27.6$ (C^4), 35.9 (C^2), 37.1 (C^3), 69.1 (C^1).

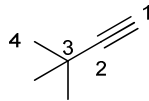
Literatur:

Die Synthese erfolgte nach einer Vorschrift von Macomber et al..^[89]

8.3.2. 3,3-Dimethyl-1-butin (31)



Kaliumtertbutanolat (41.5 g, 256 mmol, 2 eq) wird in Dimethylsulfoxid (54 mL) suspendiert. Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur wird langsam 1,2-Dibrom-3,3-Dimethylbutan (**30**) (31.2 g, 128 mmol, 1 eq) zugetropft. Nach Destillation bei 150 °C wird das Produkt **31** (Sdp. 32 °C) als klare, farblose Flüssigkeit erhalten. Die Ausbeute beträgt 42% (4.403 g, 54.01 mmol).



¹H-NMR (300.132 MHz, CDCl₃):

[FP08C]

δ = 1.24 (s, H⁴, 9H), 2.07 (s, H¹, 1H).

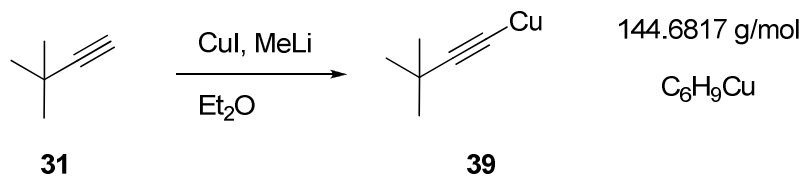
¹³C-NMR (75.476 MHz, CDCl₃):

δ = 27.3 (C³), 30.9 (C⁴), 66.4 (C¹), 93.3 (C²).

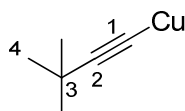
Literatur:

Die Synthese erfolgte nach einer Vorschrift von Macomber et al..^[89]

8.3.3. Kupfer-3,3-dimethyl-1-acetylid (**39**)



Eine Mischung aus 1.6M Methyllithium (4.4 mL, 7 mmol, 1 eq), 2.6 mL absolutem Diethylether und 3,3-Dimethylbut-1-in (**31**) (0.9 mL, 7 mmol, 1 eq) wird zu einer mittels Eisbad gekühlten Lösung von Kupfer(I)iodid (1.3 g, 7 mmol, 1 eq) in 5 mL absolutem Diethylether gegeben. Dann wird 60 min gerührt und anschließend das Lösemittel im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt **39** wird als etherische Lösung erhalten.



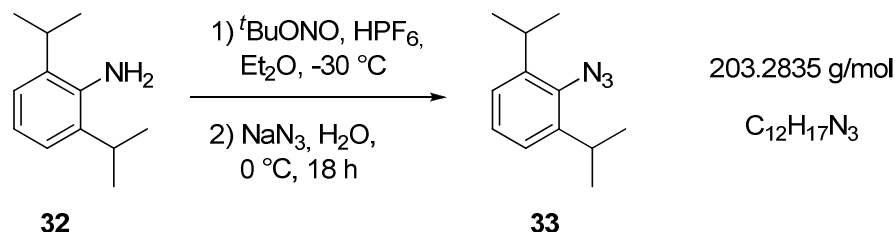
$^1\text{H-NMR}$ (250.132 MHz, CDCl_3):

[IM216]

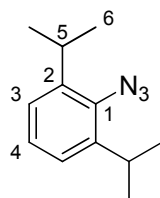
$\delta = 1.71$ (s, H^4 , 9H).

Literatur:

Die Synthese erfolgte nach einer Vorschrift von Umen et al..^[96]

8.3.4. 1-Azido-2,6-diisopropylbenzol (**33**)

^tButylnitrit (90%, 1.26 g, 11.0 mmol, 1.1 eq) und 2,6-Diisopropylanilin (**32**) (92%, 1.927g, 10.0 mmol, 1 eq) werden in 20 mL Diethylether unter Rühren gelöst. Nach Kühlen der hellrosa gefärbten Lösung auf -30 °C mittels Trockeneis/Aceton wird langsam Hexafluorphosphorsäure (60% in H₂O, 2.68 g, 11.0 mmol, 1.1 eq) zugetropft, wobei sich schnell ein orange gefärbter Niederschlag bildet. Die Reaktionsmischung wird weitere 60 min in der Kälte gerührt und noch 1 h bei -50 °C gelagert. Der ausgefallene Niederschlag wird über eine Fritte abfiltriert und der Rückstand wird nun mit eiskaltem Diethylether von Säureresten neutral gewaschen, wobei ein hellgelber Feststoff zurückbleibt. Dieser wird nun zu einer 0 °C kalten Lösung von Natriumazid (1.95 g, 30 mmol, 3 eq) in Wasser gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag wird dreimal mit Diethylether extrahiert. Die farblosen organischen Phasen werden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird anschließend am Rotationsverdampfer entfernt. Es verbleiben 1.22 g (6.01 mmol) an farblosem Öl (ca. 60% Ausbeute). Auf eine weitere Reinigung wird aus Sicherheitsgründen verzichtet.



¹H-NMR (250.135 MHz, CDCl₃):

[FP03R]

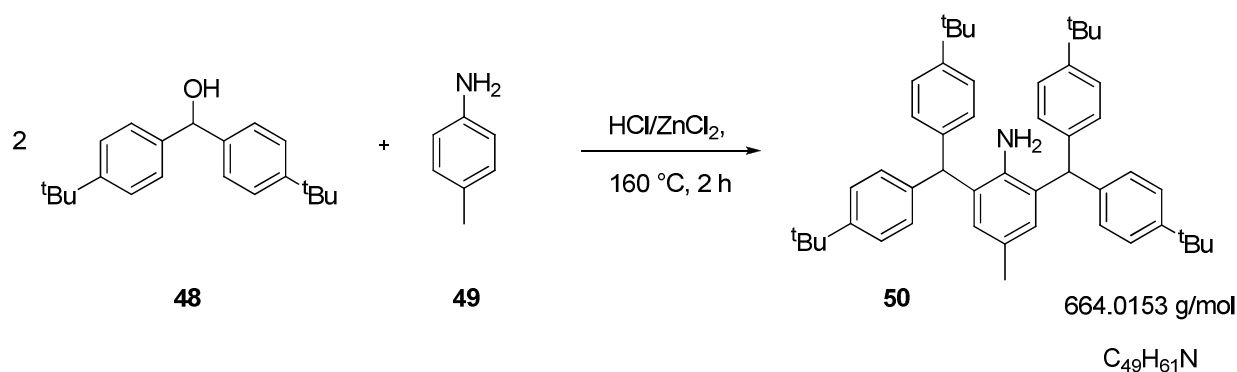
$\delta = 1.27$ (d, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, H⁶, 12H), 3.36 (sept. $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, H⁵, 2H), 7.06 - 7.24 (m, H³, H⁴, 3H).

¹³C-NMR (75.480 MHz, CDCl₃):

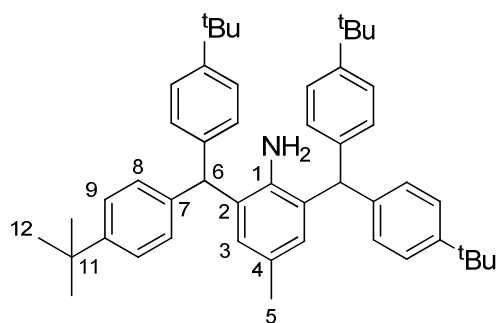
$\delta = 24.1$ (C⁶), 29.4 (C⁵), 124.5 (C³), 127.4 (C⁴), 135.9 (C¹), 143.7 (C²).

MS (ESI+):m/z = 203.1 [M+H]⁺**Literatur:**

Die Substanz ist bereits literaturbekannt, wurde jedoch auf einem anderen, in Rahmen dieser Arbeit erarbeiteten Weg, synthetisiert.^[90b]

8.3.5. 2,6-Bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylanilin (50**)**

Bis(4-*tert*-butylphenyl)methanol (**48**) (3.0g, 10 mmol, 2 eq) und *p*-Toluidin (**49**) (0.54 g, 5.1 mmol, 1 eq) werden im Kolben vorgelegt, dieser wird in ein auf 160 °C erhitztes Ölbad eingetaucht. Nachdem die Reaktionsmischung geschmolzen ist, wird eine Mischung aus 12M HCl (0.42 mL, 5.1 mmol, 1 eq) und ZnCl₂ (0.35 g, 2.5 mmol, 0.5 eq) zugegeben. Nach weiteren zwei Stunden bei 160 °C wird die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und der entstandene braune Feststoff in Dichlormethan gelöst. Man wäscht mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung und Natriumchlorid-Lösung, trocknet über Kaliumcarbonat und gibt 10g Siliciumdioxid zu. Nach anschließender Filtration wird das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der zurückgebliebene, harte Schaum wird zerkleinert und über Nacht in Methanol gerührt. Der erhaltene, farblose Feststoff wird abfiltriert, mehrmals mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt **50** wird in Form eines farblosen Pulvers in einer Ausbeute von 69% erhalten.

**¹H-NMR (300.132 MHz, CDCl₃):****[IM503]**

δ = 1.30 (s, H¹², 36 H), 2.05 (s, H⁵, 3 H), 5.43 (s, H⁶, 2 H), 6.42 (s, H³, 2 H), 7.01 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, H⁸, 8 H), 7.27 (d, ³J_{HH} = 8.4 Hz, H⁹, 8 H).

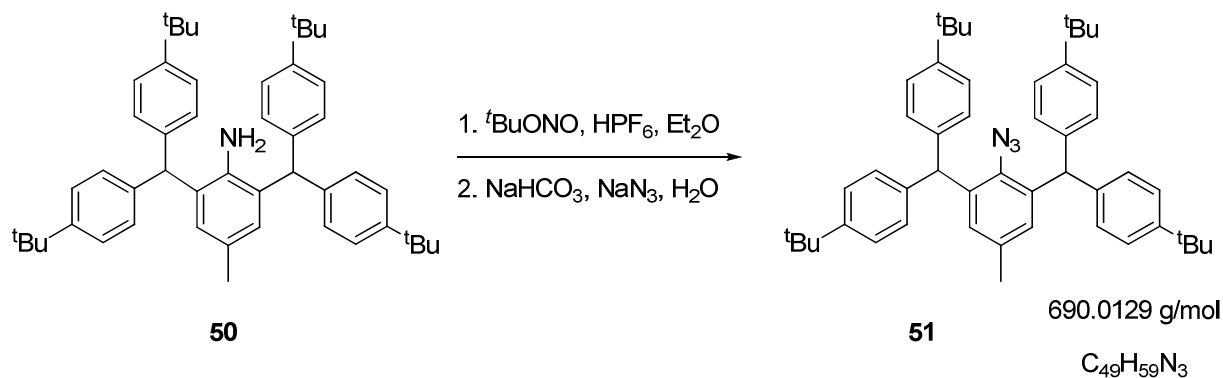
¹³C-NMR (75.468 MHz, CDCl₃):

δ = 21.1 (C⁵), 31.4 (C¹²), 34.4 (C¹¹), 51.4 (C⁶), 125.2 (C⁹), 126.6 (C⁴), 128.8 (C³), 129.1 (C⁸), 129.8 (C²), 139.6 (C¹), 139.8 (C⁷), 149.0 (C¹⁰).

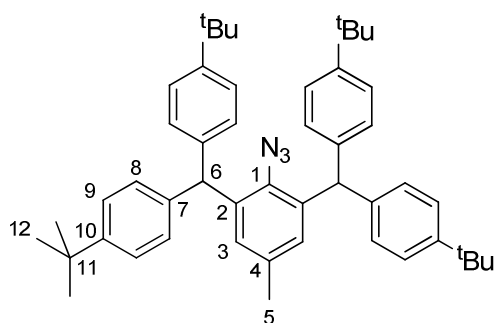
MS (ESI+):

m/z = 665.2 [M+H]⁺

Literatur: Die Synthese erfolgte analog einer im Arbeitskreis erarbeiteten Vorschrift.^[104]

8.3.6. 1-Azido-2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylbenzol (**51**)

Das Amin **50** (0.2 g, 0.3 mmol, 1 eq) wird zu einer Lösung aus 12M Salzsäure (0.6 mL, 7.2 mmol, 2.1 eq), 1.8 mL Wasser und 1.8 g Eis gegeben. Die Reaktionsmischung wird mittels Eisbad auf 0 °C gekühlt und in 1.2 mL Wasser gelöstes Natriumnitrit (23mg, 0.33 mmol, 1.1 eq) zugefügt. Nach 20 min Rühren wird der pH-Wert mittels einer gesättigten Natriumhydrogencarbonatlösung basisch gestellt und eine Lösung von Natriumazid (23 mg, 0.36 mmol, 1.2 eq) in 1.8 mL Wasser zugegeben. Nach weiteren 30 min Rühren wird die Lösung mit Diethylether extrahiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel anschließend im Vakuum entfernt. Das Produkt **51** wird in Form eines beigen Feststoffes in einer Ausbeute von 50% erhalten.



¹H-NMR (300.510 MHz, C₆D₆):

[IM441]

$\delta = 1.20$ (s, H¹², 36 H), 1.88 (s, H⁵, 3 H), 5.54 (s, H⁶, 2 H), 6.88 (s, H³, 2 H), 7.18-7.24 (m, H⁸, H⁹, 16 H).

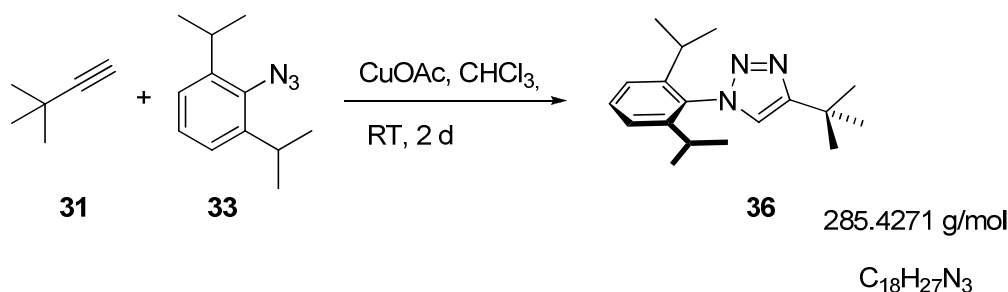
¹³C-NMR (75.563 MHz, C₆D₆):

$\delta = 20.7$ (C⁵), 31.3 (C¹²), 34.2 (C¹¹), 52.0 (C⁶), 125.5 (C⁹), 126.7 (C⁴), 128.2 (C³), 129.3 (C⁸), 129.7 (C²), 140.6 (C¹), 140.7 (C⁷), 149.0 (C¹⁰).

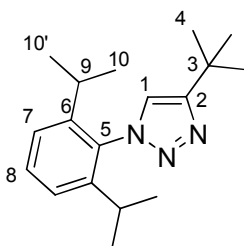
MS (FAB+):

$m/z = 690.4$ [M+H]⁺

Literatur: Die Umsetzung mit Natriumazid erfolgte analog einer Vorschrift von Schrock et al.. [105]

8.3.7. 4-(*tert*-Butyl)-1-(2,6-diisopropylphenyl)-1,2,3-triazol (36)

In einem ausgeheizten und mit Schutzgas begasten Schlenk Kolben wird das Azid **33** (1.00 g, 4.92 mmol, 1 eq) in vorgelegtem Chloroform (35 mL) gelöst. Nach Zugabe von 3,3-Dimethyl-1-butin **31** (404 mg, 4.92 mmol, 1 eq) wird Kupfer(I)acetat (12.3 mg, 0.1 mmol, 0.05 eq) zur Lösung gegeben. Nach zwei Tagen Rühren bei Raumtemperatur wird die organische Phase mit destilliertem Wasser gründlich gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt, wobei das Produkt in länglichen Nadeln auskristallisiert. Nach Umkristallisieren aus *n*-Pentan wird das gewünschte Triazol **36** (1.062 g, 3.721 mmol) in einer Ausbeute von 76% als farbloser Feststoff erhalten.

**¹H-NMR (300.132 MHz, d₈-THF):****[FP04A]**

δ = 1.11 (d, $^3J_{H,H}$ = 6.9 Hz, H¹⁰, H^{10'}, 12H), 1.40 (s, H⁴, 9H), 2.22 (sept., $^3J_{H,H}$ = 6.9 Hz, H⁹, 2H), 7.46 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.9 Hz, H⁷, 2H), 7.46 (t, $^3J_{H,H}$ = 8.1 Hz, H⁸, 1H), 7.71 (s, H¹, 1H).

¹³C-NMR (75.476 MHz, d₈-THF):

δ = 24.3 (C¹⁰ oder C^{10'}), 24.7 (C¹⁰ oder C^{10'}), 29.5 (C⁹), 31.1 (C⁴), 31.7 (C³), 122.9 (C¹), 124.5 (C⁷), 131.3 (C⁸), 135.4 (C⁵), 147.2 (C⁶), 157.7 (C²).

MS (FAB+):

m/z (%) = 286.3 [M+H]⁺

IR (KBr):**[IM171]**

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3409 (w), 2967 (s), 2931 (s), 2872 (s), 1706 (s), 1636 (m), 1537 (s), 1464 (m), 1352 (s), 1330 (s), 1198 (m), 1140 (s), 1060 (s), 937 (s), 805 (s), 761 (s), 740 (s), 618 (m), 573 (s), 514 (s).

Schmelzpunkt: 179 °C

EA: C₁₈H₂₇N₃

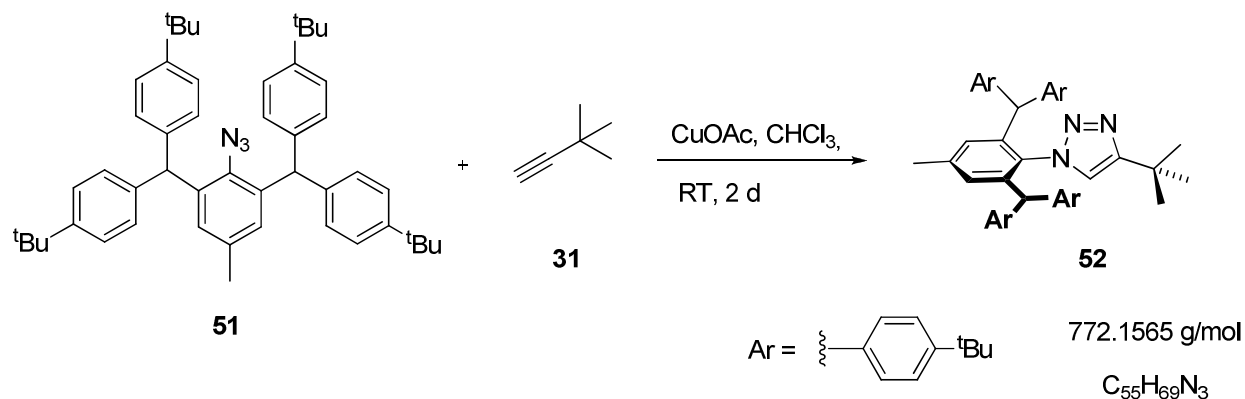
berechnet: C 75.74%, H 9.53%, N 14.72%

gefunden: C 75.53%, H 9.51%, N 14.60%

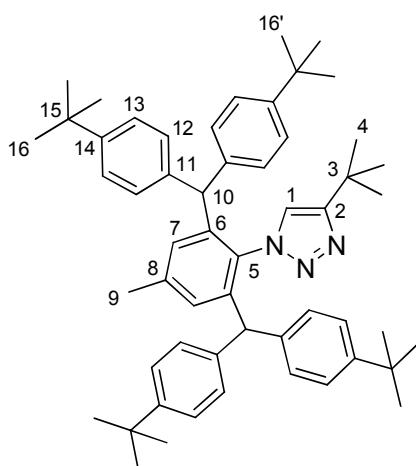
Röntgen-Einkristallstrukturanalyse:

Siehe Anhang

8.3.8. 4-(*tert*-Butyl)-1-{2,6-bis[bis(4-*tert*-butylphenyl)methyl]-4-methylbenzol}-1,2,3-triazol (**52**)



Das Azid **51** (0.22 g, 0.32 mmol, 1 eq) wird zusammen mit dem Alkin **31** (0.04 mL, 0.32 mmol, 1 eq) in einem Kolben unter Schutzgas in 50 mL Chloroform gelöst. Es wird Kupfer(I)acetat (7.40 mg, 0.06 mmol, 0.02 eq) zugegeben und über 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird mit Wasser gewaschen, die wässrige Phase noch zweimal mit Dichlormethan extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird zur Reinigung mit Pentan gerührt. Man erhält das Produkt **52** als farblose Kristalle in einer Ausbeute von 80%.



¹H-NMR (300.191 MHz, C₆D₆):

[IM450B]

$\delta = 1.14$ (s, H¹⁶ oder H^{16'}, 18H), 1.18 (s, H¹⁶ oder H^{16'}, 18H), 1.20 (s, H⁴, 9H), 1.87 (s, H⁹, 3H), 7.21-7.51 (m, H¹, H⁷, H¹⁰, H¹², H¹³, 17H).

^{13}C -NMR (75.482 MHz, C_6D_6):

$\delta = 21.4$ (C^9), 22.7 (C^3), 30.0 (C^4), 31.4 (C^{16} , $\text{C}^{16'}$), 34.4 (C^{15}), 50.9 (C^{10}), 123.5 (C^1), 130.7 (C^5), 136.4 (C^{13}), 139.3 (C^{12}), 140.7 (C^7), 141.2 (C^2), 145.7 (C^8), 149.1 (C^{14}), 150.7 (C^6), 154.7 (C^{11}).

TOF-MS ESI+:

$m/z = 772.6$ [$\text{M} + \text{H}$] $^+$

HR-MS (FAB+):

| | | | |
|--|------------|----------|-----------------|
| $\text{C}_{55}\text{H}_{70}\text{N}_3$ | berechnet: | 772.5520 | |
| [$\text{M} + \text{H}$] $^+$ | gefunden: | 772.5555 | Diff.: 3.0 mmu. |

IR (KBr):**[IM450]**

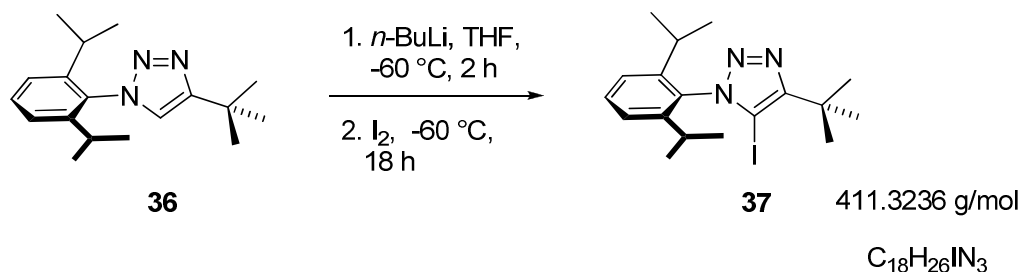
$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3442 (w), 3028 (s), 2963 (m), 2904 (s), 2867 (s), 1604 (s), 1383 (m), 1511 (m), 1393 (m), 1363 (s), 1269 (s), 1202 (s), 1110 (s), 1018 (s), 834 (m), 574 (s), 550 (s).

EA: $\text{C}_{55}\text{H}_{69}\text{N}_3$

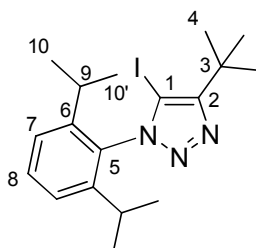
berechnet: C 85.55%, H 9.01%, N 5.44%

gefunden: C 86.12%, H 8.70%, N 4.60%

Schmelzpunkt: 260 °C

8.3.9. 4-(*tert*-Butyl)-1-(2,6-diisopropylphenyl)-5-iodo-1,2,3-triazol (37)

Unter Argonschutzgasatmosphäre wird im ausgeheizten Schlenkcolben das Triazol **36** (300.4 mg, 1.052 mmol, 1 eq) in absolutem Tetrahydrofuran (15 mL) gelöst. Nach Kühlen auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit Hilfe von Isopropanol/Trockeneis wird langsam 2.6M *n*-Butyllithium in Toluol (1.62 mL, 4.21 mmol, 4 eq) zugetropft. Dann wird in der Kälte für vier Stunden gerührt und anschließend pulverisiertes Iod (0.67 g, 5.26 mmol, 5 eq) im Schutzgas-Gegenstrom portionsweise zugegeben. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wird die tiefrote Lösung mit 10 mL Dichlormethan verdünnt und mit 10%iger Natriumhydrogensulfit-Lösung gewaschen. Die wässrige Phase wird anschließend dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum verbleiben 498 mg orange-roter Feststoff als Rohprodukt. Nach Umkristallisieren aus Diethylether/ *n*-Pentan (1:5) wird das Iodotriazol **37** mit einer Ausbeute von 84% in Form gelber Kristalle erhalten.

 **$^1\text{H-NMR}$ (300.132 MHz, C_6D_6):****[FP20R]**

$\delta = 1.02$ (d, $^3J_{H,H} = 6.6$ Hz, H^{10} oder $\text{H}^{10'}$, 6H), 1.12 (d, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, H^{10} oder $\text{H}^{10'}$, 6H), 1.60 (s, H^4 , 9H), 2.23 (pseudo-sept., $^3J_{H,H} = 6.6$ Hz, H^9 , 2H), 7.06 (d, $^3J_{H,H} = 7.8$ Hz, H^7 , 2H), 7.22 (t, $^3J_{H,H} = 8.4$ Hz, H^8 , 1H).

^{13}C -NMR (75.474 MHz, C_6D_6):

$\delta = 22.8$ (C^{10} oder $\text{C}^{10'}$), 24.9 (C^{10} oder $\text{C}^{10'}$), 29.1 (C^9), 30.0 (C^4), 32.1 (C^3), 124.2 (C^7), 128.3 (C^1), 131.3 (C^8), 133.9 (C^5), 147.0 (C^6), 156.8 (C^2).

MS (FAB+):

m/z (%) = 412.1 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ (100), 284.2 [$\text{M}-\text{I}$] $^+$ (10).

HR-MS (FAB+):

| | | | |
|--|------------|----------|------------------|
| $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{I}$ | berechnet: | 412.1250 | |
| [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ | gefunden: | 412.1220 | Diff.: -3.0 mmu. |

IR (KBr):**[IMFP23R]**

$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2964 (s), 2928 (s), 2869 (m), 1497 (w), 1474 (s), 1387 (m), 1383 (m), 1234 (m), 1210 (m), 1116 (w), 1094 (w), 1059 (m), 1042 (m), 1022 (w), 995 (m), 800 (m), 756 (s), 645 (w), 513 (w).

EA: $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{IN}_3$

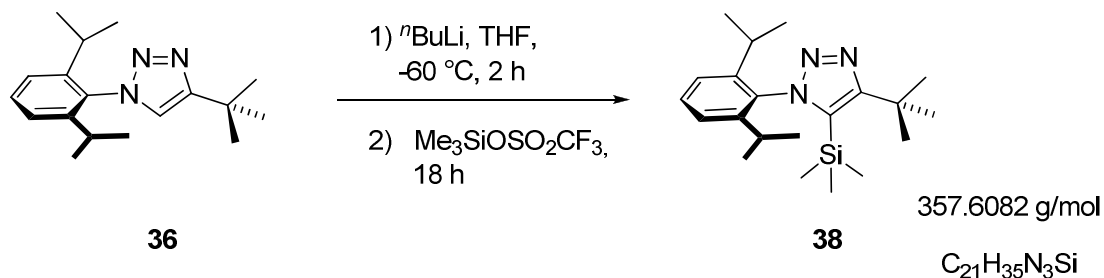
berechnet: C 52.56%, H 6.37%, I 30.85%, N 10.22%

gefunden: C 52.82%, H 6.24%, I 30.62%, N 10.19%

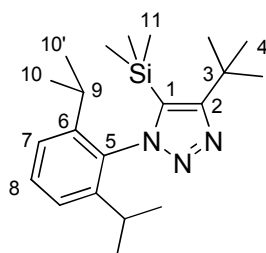
Schmelzpunkt: 164 °C

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse:

siehe Anhang

8.3.10. 4-(*tert*-Butyl)-1-(2,6-diisopropylphenyl)-5-(trimethylsilyl)-1,2,3-triazol (**38**)

Das Triazol **36** (101 mg, 354 μ mol, 1 eq) wird unter Schutzgas in 5 mL absolutem Tetrahydrofuran gelöst und in der Kälte bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ tropfenweise mit *n*-Butyllithium (2.6 M in Toluol, 1.5 mL, 3.9 mmol, 10 eq) versetzt. Nach zweistündiger Lithiierung bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird Trimethylsilyltriflat (1.02 g, 4.60 mmol, 11 eq) zugegeben. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wird die Lösung zuerst mit destilliertem Wasser gewaschen, die wässrige Phase dreimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer verbleibt ein öliger Rückstand, aus dem das gewünschte Produkt auskristallisiert. Nach Waschen mit Pentan und Trocknen im Vakuum wird das Trimethylsilyltriazol **38** in einer Ausbeute von 82% als farblose Kristalle erhalten.



¹H-NMR (300.132 MHz, C₆D₆):

[IMFP27B]

$\delta = 0.04$ (s, H¹¹, 9H), 1.03 (d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, H¹⁰ oder H^{10'}, 6H), 1.05 (d, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, H¹⁰ oder H^{10'}, 6H), 1.62 (s, H⁴, 9H), 2.29 (pseudo-sept., ³J_{H,H} = 6.9 Hz, H⁹, 2H), 7.00 (d, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, H⁷, 2H), 7.20 (t, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, H⁸, 1H).

^{13}C -NMR (75.476 MHz, C_6D_6):

$\delta = 1.7$ (C^{11}), 22.2 (C^{10} oder $\text{C}^{10'}$), 25.7 (C^{10} oder $\text{C}^{10'}$), 28.8 (C^9), 32.1 (C^4), 33.0 (C^3), 123.7 (C^1), 130.6 (C^7), 130.3 (C^8), 136.8 (C^5), 146.8 (C^6), 163.6 (C^2).

MS (FAB+):

m/z (%) = 358.2 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ (100), 314.2 [$\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7$] $^+$ (20), 284.2 [$\text{M}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$] $^+$ (9).

HR-MS (FAB+):

| | | | |
|---|------------|----------|------------------|
| $\text{C}_{21}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{Si}$ | berechnet: | 358.2679 | |
| [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ | gefunden: | 358.2672 | Diff.: -0.7 mmu. |

IR (KBr):**[IM545]**

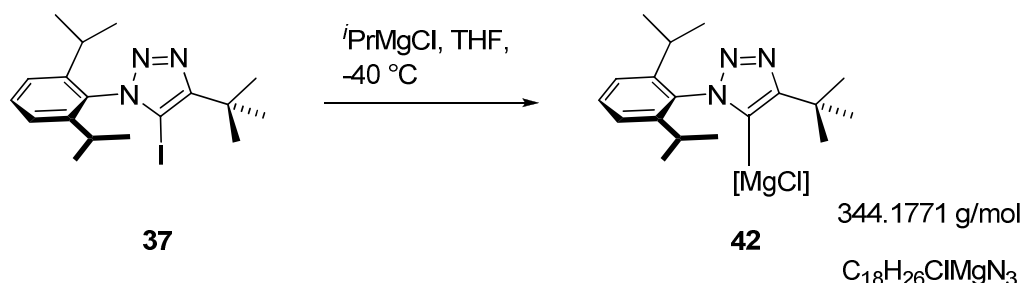
$\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3588 (s), 2965 (s), 2932 (s), 2879 (s), 1654 (w), 1469 (m), 1382 (s), 1257 (m), 1205 (s), 1091 (m), 1058 (s), 1023 (s), 847 (m), 803 (s), 763 (s), 637 (s), 761 (s).

Schmelzpunkt: 121 °C

Einkristall-Röntgenstrukturanalyse:

siehe Anhang

8.3.11. 4-(tert-Butyl)-1-(2,6-diisopropylphenyl)-5-magnesiumchlorido-1,2,3-triazol (42)



Das Iodtriazol **37** (200.0 mg, 490.0 μmol , 1 eq) wird in einem ausgeheizten Schlenkkolben im Stickstoffgegenstrom in 14 mL absolutem Tetrahydrofuran vorgelegt und auf -40 °C abgekühlt. Anschließend wird Isopropylmagnesiumchlorid (2M in THF, 250.0 μl ,

490.0 μmol , 1 eq) hinzugegeben und 90 Minuten in der Kälte gerührt, während sich die hellgelbe Lösung entfärbt. Die Lösung wird eingeeengt, bis das Rohprodukt ausfällt. Nachdem sich das Rohprodukt abgesetzt hat, wird der Überstand im Stickstoffgegenstrom abgenommen und der weiße Rückstand im Vakuum getrocknet. Es verbleiben 102.9 mg (299.1 μmol) an weißem, pulverförmigem Feststoff **42** in einer Ausbeute von 61%.

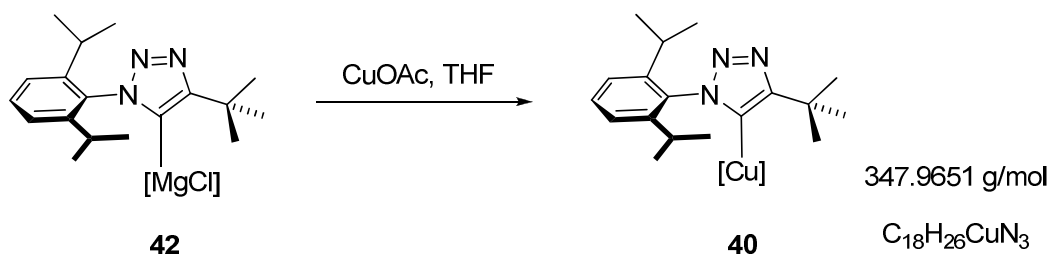
HR-MS (ESI+):

$\text{C}_{36}\text{H}_{53}\text{ClMgN}_6$ berechnet: 629.3904

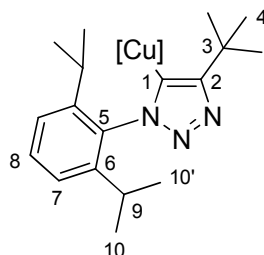
$[\text{M}+\text{Ligand}]^+$ gefunden: 629.3952

Differenz: 4.8 mmu

Zersetzungspunkt: 306°C

8.3.12. Kupfer(I)-4-(tert-butyl)-1-(2,6-diisopropylphenyl)-1,2,3-triazolid (40)

Kupfer(I)acetat (36.7 mg, 300.0 μmol , 1 eq) wird in einen Schlenkkolben eingewogen und im Stickstoffgegenstrom in 20 mL absolutem Tetrahydrofuran suspendiert. Die in einem weiteren Schlenkkolben in 20 mL absolutem Tetrahydrofuran suspendierte Grignard-Verbindung **42** (100.0 mg, 300.0 μmol , 1 eq) wird unter Schutzgas zur Kupferverbindung kanüliert und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag lässt man den weißen Niederschlag absitzen und nimmt den Überstand ab. Nach Trocknen des Komplexes im Vakuum wird der Feststoff mit entgastem Wasser gewaschen. Man erhält 53.8 mg (154.6 μmol) an hellgelbem, pulverförmigen Feststoff **40** in einer Ausbeute von 51.5%.

**¹H-NMR (300.190 MHz, C₆D₆):****[jm21a]**

δ = 1.01 (d, $^3J_{H,H}$ = 6.6 Hz, H¹⁰ oder H^{10'}, 6H), 1.02 (d, $^3J_{H,H}$ = 6.6 Hz, H¹⁰ oder H^{10'}, 6H), 1.45 (s, H⁴, 9H), 2.38 (sept., $^3J_{H,H}$ = 6.6 Hz, H⁹, 2H), 7.05-7.28 (m, H⁷, H⁸, 3H).

¹³C-NMR (75.480 MHz, C₆D₆):

δ = 23.7 (C¹⁰ oder C^{10'}), 24.4 (C¹⁰ oder C^{10'}), 25.8 (C⁹), 28.7 (C⁴), 30.7 (C³), 121.4 (C⁸), 123.9 (C⁷), 130.6 (C⁵), 134.5 (C¹), 146.5 (C⁶), 157.4 (C²).

MS (FAB+):

m/z (%) = 633.3 [M+Ligand]⁺ (100), 286.3 [Ligand+H]⁺ (83).

HR-MS (FAB+):

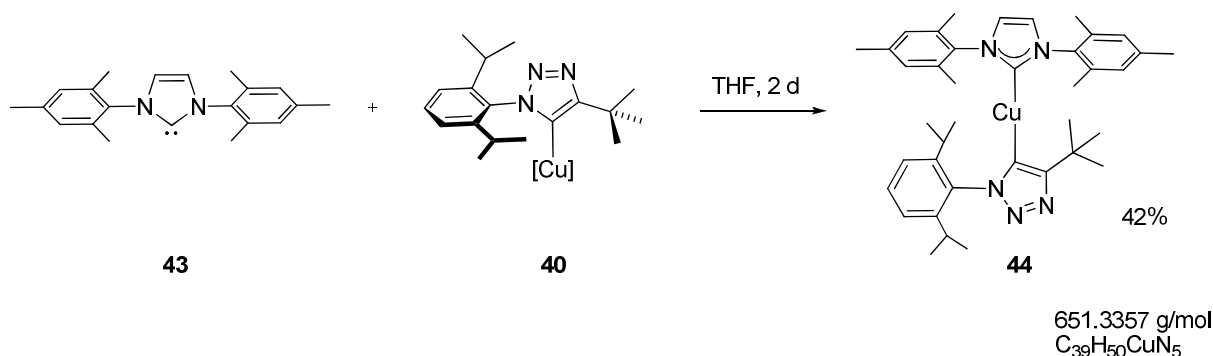
| | | | |
|--|------------|----------|------------------|
| C ₃₆ H ₅₃ CuN ₃ | berechnet: | 632.2628 | |
| [M+Ligand+H] ⁺ | gefunden: | 632.2632 | Diff.: +0.4 mmu. |

IR (KBr):**[IM507]**

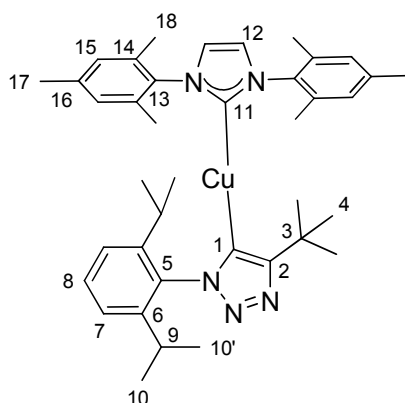
$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3446 (w), 3112 (s), 2962 (s), 2869 (m), 1595 (m), 1478 (s), 1460 (s), 1384 (s), 1230 (s), 1179 (s), 1059 (s), 803 (s), 761 (s).

Zersetzungspunkt: 225°C

8.3.13. (1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden)-kupfer(I)-4-(*tert*-butyl)-1-(2,6-diisopropylphenyl)-1,2,3-triazolid (44)



Zu einer Lösung von 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden (**43**) (0.04 g, 0.14 mmol, 1 eq) in 5 mL absolutem Tetrahydrofuran unter Schutzgasatmosphäre wird das Kupfer(I)triazolid **40** (0.05 g, 0.14 mmol, 1 eq) hinzugefügt. Die Reaktionslösung wird über zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Diethylether gewaschen. Man erhält das Produkt als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 42%.



¹H-NMR (500.132 MHz, CD₂Cl₂):

[IM535]

δ = 0.76 (d, $^3J_{H,H}$ = 5 Hz, H¹⁰ oder H^{10'}, 6H), 0.93 (d, $^3J_{H,H}$ = 5 Hz, H¹⁰ oder H^{10'}, 6H), 1.02 (s, H⁴, 9H), 1.91 (s, H¹⁸, 12H), 2.01 (sept., $^3J_{H,H}$ = 5 Hz, H⁹, 2H), 2.36 (s, H¹⁷, 6H), 6.92 (s, H¹⁵, 2H), 7.01 (d, $^3J_{H,H}$ = 10 Hz, H⁷, 2H), 7.03 (s, H¹², 2H), 7.34 (t, $^3J_{H,H}$ = 10 Hz, H⁸, 1H).

¹³C-NMR (125.758 MHz, CD₂Cl₂):

δ = 17.4 (C¹⁸), 20.9 (C¹⁷), 23.8 (C¹⁰ oder C^{10'}), 23.9 (C¹⁰ oder C^{10'}), 27.7 (C⁹), 32.3 (C⁴), 31.0 (C³), 122.6 (C⁷), 128.2 (C⁸), 129.1 (C¹⁵), 129.3 (C¹²), 134.8 (C¹³), 139.5 (C¹⁴), 139.6 (C⁵), 139.7 (C¹⁶), 145.4 (C⁶), 153.0 (C¹), 164.9 (C²), 180.8 (C¹¹).

MS (FAB+):

m/z (%) = 652.5 [M+H]⁺

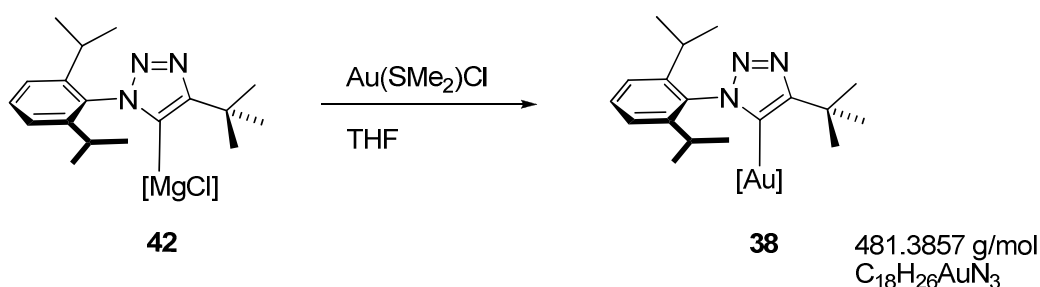
HR-MS (FAB+):

| | | | |
|--|------------|----------|------------------|
| C ₃₉ H ₅₁ CuN ₅ | berechnet: | 652.3440 | |
| [M+H] ⁺ | gefunden: | 652.3433 | Diff.: -0.7 mmu. |

IR (KBr):**[IM535]**

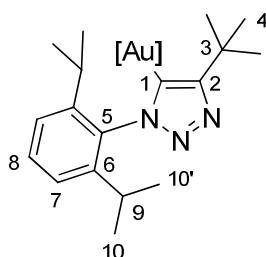
$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3443 (w), 3165 (s), 2959 (m), 2921 (s), 2865 (s), 2123 (m), 1609 (m), 1487 (m), 1402 (s), 1379 (s), 1279 (s), 1061 (s), 1035 (s), 929 (s), 760 (s), 696 (s), 575 (m), 517 (s).

Schmelzpunkt: 227 °C

8.3.14. Gold(I)-4-(*tert*-butyl)-1-(2,6-diisopropylphenyl)-1,2,3-triazolid (38)

Dimethylsulfid Gold(I)chlorid (76.6 mg, 260 μ mol, 1 eq) wird in einen Schlenkkolben eingewogen, im Stickstoffgegenstrom in 8 mL absolutem THF suspendiert und die Lösung mit Trockeneis/Aceton auf -50 °C gekühlt. Die in einem weiteren Schlenkkolben in 15 mL absolutem THF suspendierte Triazolid-Grignard-Verbindung **42** (86.6 mg,

260 μmol , 1 eq) wird unter Schutzgas zur Goldverbindung kanüliert und das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag wird die Reaktionslösung im Vakuum eingeeengt und der Rückstand in trockenem Toluol gelöst. Anschließend wird über eine Teflonkanüle filtriert. Die Lösung wird bis zur Trockene eingeeengt und mit Ether gewaschen. Danach wird der Überstand abgenommen und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Man erhält 21.3 mg (44.2 μmol) an gelbem, pulverförmigen Feststoff **38** in einer Ausbeute von 17%.

 **$^1\text{H-NMR}$ (300.511 MHz, C_6D_6):****[IM523k]**

δ = 0.99 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6$ Hz, H^{10} oder $\text{H}^{10'}$, 6H), 1.03 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6$ Hz, H^{10} oder $\text{H}^{10'}$, 6H), 1.30 (s, H^4 , 9H), 2.29 (sept., $^3J_{\text{H,H}} = 6$ Hz, H^9 , 2H), 7.03 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 9$ Hz, H^7 , 2H), 7.22 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 9$ Hz, H^8 , 1H).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (75.563 MHz, C_6D_6):

δ = 23.1 (C^{10} oder $\text{C}^{10'}$), 23.9 (C^{10} oder $\text{C}^{10'}$), 28.5 (C^9), 29.8 (C^4), 37.4 (C^3), 123.8 (C^7), 125.3 (C^5), 131.2 (C^8), 132.9 (C^1), 145.7 (C^2), 156.0 (C^6).

MS (FAB+):

m/z (%) = 482.0 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 767.5 $[\text{M}+\text{Ligand}+\text{H}]^+$.

HR-MS (FAB+):

| | | | |
|--|------------|----------|------------------|
| $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{AuN}_3$ | berechnet: | 482.1870 | |
| $[\text{M}+\text{H}]^+$ | gefunden: | 482.1857 | Diff.: -1.3 mmu. |

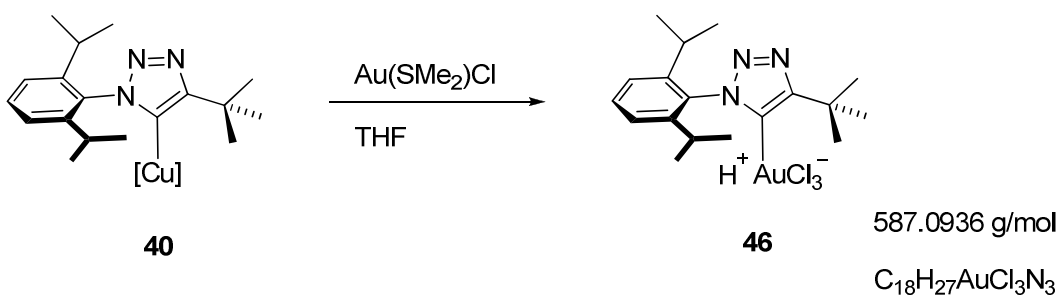
IR (KBr):

[IM422]

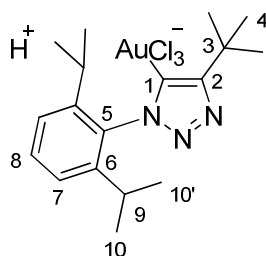
$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3409 (w), 3133 (s), 2965 (s), 2930 (s), 2870 (s), 1634 (m), 1541 (s), 1477 (m), 1365 (s), 1210 (s), 1092 (s), 1059 (s), 988 (s), 937 (s), 804 (s), 760 (s).

Zersetzungstemperatur: 217 °C

8.3.15. [4-(*tert*-Butyl)-1-(2,6-diisopropylphenyl)-1,2,3-triazolid]-trichlorido-gold(III)säure (**46**)



Gold(I)chlorid Dimethylsulfid (76.6 mg, 260 μmol , 1 eq) wird in einen Schlenkkolben eingewogen, im Stickstoffgegenstrom in 8 mL absolutem THF suspendiert und die Lösung mit Trockeneis/Aceton auf -50 °C gekühlt. Die in einem weiteren Schlenkkolben in 15 mL absolutem THF suspendierte Kupfer(I)triazolid **40** (90.4 mg, 260 μmol , 1 eq) wird unter Schutzgas zur Goldverbindung kanüliert und das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am nächsten Tag wird die Reaktionslösung im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit einer Mischung aus trockenem Toluol und Pyridin gewaschen. Anschließend wird der Überstand abgenommen und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Man erhält 21.3 mg (31.2 μmol) an gelbem, pulverförmigen Feststoff **46** in einer Ausbeute von 12.0%.

**¹H-NMR (400.182 MHz, d₆-Aceton):****[IM477c]**

δ = 1.01 (d, $^3J_{H,H}$ = 8 Hz, H¹⁰ oder H^{10'}, 6H), 1.31 (d, $^3J_{H,H}$ = 8 Hz, H¹⁰ oder H^{10'}, 6H), 1.74 (s, H⁴, 9H), 2.54 (sept., $^3J_{H,H}$ = 8 Hz, H⁹, 2H), 7.46 (d, $^3J_{H,H}$ = 8 Hz, H⁷, 2H), 7.66 (t, $^3J_{H,H}$ = 8 Hz, H⁸, 1H).

¹³C-NMR (100.625 MHz, d₆-Aceton):

δ = 21.5 (C¹⁰ oder C^{10'}), 25.7 (C¹⁰ oder C^{10'}), 28.9 (C⁹), 30.0 (C⁴), 31.7 (C³), 124.4 (C⁷), 124.1 (C⁵), 132.6 (C⁸), 133.5 (C¹), 145.0 (C⁶), 150.9 (C²).

MS (ESI+):

m/z (%) = 584.2 [M-Cl+MeOH]⁺.

HR-MS (FAB+):

| | | | |
|--|------------|----------|------------------|
| C ₁₉ H ₃₁ AuCl ₂ N ₃ O | berechnet: | 584.1510 | |
| [M-Cl+MeOH] ⁺ | gefunden: | 584.1511 | Diff.: +0.1 mmu. |

IR (KBr):**[IM171]**

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3446 (w), 2970 (s), 2871 (s), 1588 (s), 1537 (s), 1467 (m), 1320 (s), 1256 (s), 1208 (s), 1163 (s), 1132 (s), 1100 (s), 1059 (s), 995 (s), 938 (s), 808 (s), 746 (m), 641 (s), 461 (s).

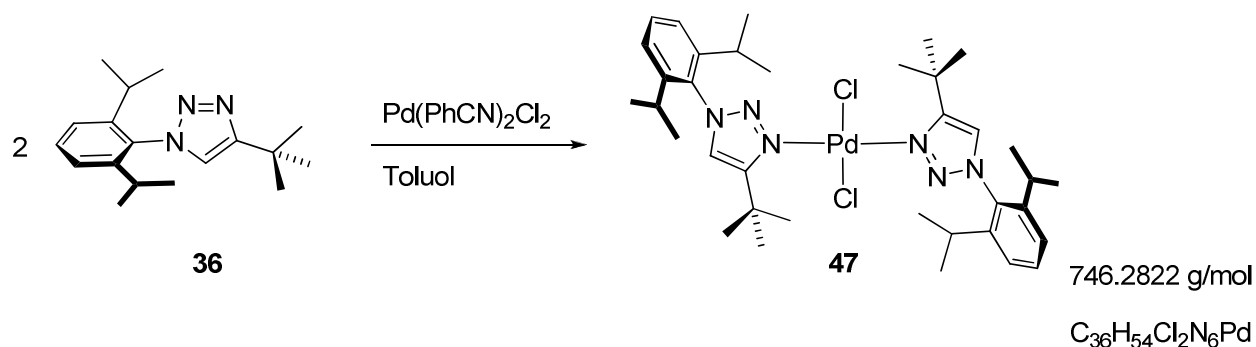
EA: C₁₈H_{26.5}AuCl_{4.5}N₃ (M+1.5HCl)

berechnet: C 33.60%, H 4.46%, N 6.53%

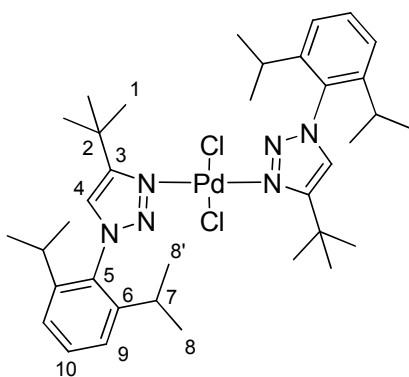
gefunden: C 33.89%, H 4.21%, N 6.04%

Zersetzungstemperatur: 230 °C

8.3.16. Bis[4-(*tert*-butyl)-1-(2,6-diisopropylphenyl)-1,2,3-triazol]-palladium(II)chlorid (47)



Bis(benzonitril)-palladium(II)chlorid (111.2 mg, 0.29 mmol, 1 eq) wird zusammen mit dem Triazol **36** (165.5 mg, 0.58 mmol, 2 eq) in Toluol (10 mL) gelöst. Nach Rühren bei Raumtemperatur über zwei Tage wird die Reaktionslösung abfiltriert und bis zur Trockene eingengt. Das so erhaltene Rohprodukt wird aus Dichlormethan/Pentan umkristallisiert. Man erhält das Produkt **47** als hellbraunen Feststoff in einer Ausbeute von 57%.



¹H-NMR (400.182 MHz, C₆D₆):

[IM516]

δ = 0.92 (d, $^3J_{H,H}$ = 12 Hz, H⁸ oder H^{8'}, 6H), 1.14 (d, $^3J_{H,H}$ = 12 Hz, H⁸ oder H^{8'}, 6H), 1.98 (s, H¹, 9H), 2.32 (sept., $^3J_{H,H}$ = 12 Hz, H⁷, 2H), 6.70 (s, H⁴, 1H), 6.98 (d, $^3J_{H,H}$ = 12 Hz, H⁹, 2H), 7.16 (t, $^3J_{H,H}$ = 9 Hz, H¹⁰, 1H).

¹³C-NMR (100.625 MHz, C₆D₆):

δ = 23.3 (C⁸ oder C^{8'}), 24.6 (C⁸ oder C^{8'}), 28.8 (C⁷), 31.4 (C¹), 124.0 (C⁹), 124.5 (C⁴), 131.3 (C¹⁰), 133.5 (C⁵), 146.3 (C⁷), 158.5 (C³), 189.3 (C⁶).

MS (ESI+):

m/z (%) = 769.3 [M+Na]⁺, 785.2 [M+K]⁺.

HR-MS (ESI+):

| | | | |
|---|------------|----------|------------------|
| C ₃₆ H ₅₄ Cl ₂ N ₆ NaPd | berechnet: | 769.2719 | |
| [M+Na] ⁺ | gefunden: | 769.2726 | Diff.: +0.7 mmu. |

IR (KBr):**[IM516]**

$\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3441 (w), 3116 (s), 2964 (m), 2931 (s), 2871 (s), 1747 (s), 1597 (s), 1542 (m), 1477 (m), 1367 (s), 1325 (s), 1219 (s), 1088 (s), 1059 (s), 989 (s), 937 (s), 804 (m), 761 (s), 733 (s), 696 (s), 574 (s).

EA: C₃₆H₅₄Cl₂N₆Pd

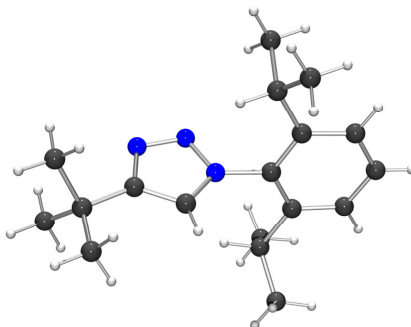
berechnet: C 57.79%, H 7.27%, N 11.23%

gefunden: C 57.06%, H 7.26%, N 10.56%

Schmelzpunkt: 262 °C

8.4. Einkristallröntgenstrukturanalysen

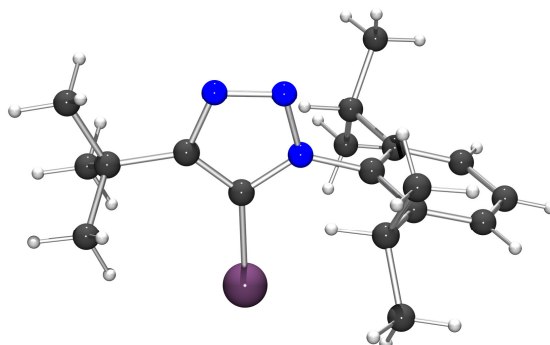
8.4.1. 4-(*tert*-Butyl)-1-(2,6-diisopropylphenyl)-1,2,3-triazol (36)



Chemie : Irene Meyer (AK Straub)
 Probe : im171
 Dateinamen : im6.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker Smart CCD

Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für im6

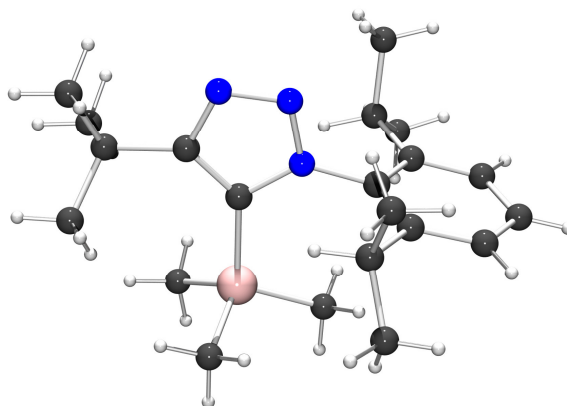
| | | |
|-----------------------------------|--|------------------|
| Strukturkennzeichen | im6 | |
| Summenformel | C ₁₈ H ₂₇ N ₃ | |
| Molmasse | 285.43 | |
| Temperatur | 200(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | monoklin | |
| Raumgruppe | P2 ₁ /c | |
| Z | 4 | |
| Gitterkonstanten | a = 11.5098(3) Å | α = 90 ° |
| | b = 15.3894(4) Å | β = 104.440(2) ° |
| | c = 10.5235(3) Å | γ = 90 ° |
| Zellvolumen | 1805.13(8) Å ³ | |
| Dichte (berechnet) | 1.050 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient μ | 0.063 mm ⁻¹ | |
| Kristallform | polyhedron | |
| Kristallgröße | 0.32 x 0.18 x 0.16 mm ³ | |
| Kristallfarbe | colorless | |
| Gemessener Theta-Bereich | 1.83 bis 20.42 ° | |
| Indexgrenzen | -11 ≤ h ≤ 11, -15 ≤ k ≤ 15, -10 ≤ l ≤ 10 | |
| Gemessene Reflexe | 9083 | |
| Unabhängige Reflexe | 1782 (R(int) = 0.1012) | |
| Beobachtete Reflexe | 1204 (I > 2σ(I)) | |
| Absorptionskorrektur | Semi-empirical from equivalents | |
| Max/min Transmission | 0.99 and 0.98 | |
| Strukturverfeinerung | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Daten/Restraints/Parameter | 1782 / 42 / 218 | |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.07 | |
| R-Werte (I > 2σ(I)) | R1 = 0.070, wR2 = 0.148 | |
| Max/min Restelektronendichte | 0.15 und -0.20 eÅ ⁻³ | |

8.4.2. 4-(*tert*-Butyl)-1-(2,6-diisopropylphenyl)-5-iodo-1,2,3-triazol (37)

Chemie : Irene Meyer (AK Straub)
 Probe : IMFP23
 Dateinamen : im8.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker Smart CCD

Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für im8

| | | |
|-----------------------------------|---|-----------------|
| Strukturkennzeichen | im8 | |
| Summenformel | C ₁₈ H ₂₆ IN ₃ | |
| Molmasse | 411.32 | |
| Temperatur | 200(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | monoklin | |
| Raumgruppe | P2 ₁ /n | |
| Z | 4 | |
| Gitterkonstanten | a = 14.8086(1) Å | α = 90 ° |
| | b = 7.1649(1) Å | β = 98.971(1) ° |
| | c = 18.7858(3) Å | γ = 90 ° |
| Zellvolumen | 1968.83(4) Å ³ | |
| Dichte (berechnet) | 1.388 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient μ | 1.628 mm ⁻¹ | |
| Kristallform | polyhedron | |
| Kristallgröße | 0.36 x 0.28 x 0.09 mm ³ | |
| Kristallfarbe | colorless | |
| Gemessener Theta-Bereich | 1.63 bis 27.48 ° | |
| Indexgrenzen | -18 ≤ h ≤ 19, -9 ≤ k ≤ 9, -24 ≤ l ≤ 24 | |
| Gemessene Reflexe | 19408 | |
| Unabhängige Reflexe | 4516 (R(int) = 0.0279) | |
| Beobachtete Reflexe | 4107 (I > 2σ(I)) | |
| Absorptionskorrektur | Semi-empirical from equivalents | |
| Max/min Transmission | 0.87 and 0.59 | |
| Strukturverfeinerung | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Daten/Restraints/Parameter | 4516 / 0 / 206 | |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.10 | |
| R-Werte (I > 2σ(I)) | R1 = 0.020, wR2 = 0.049 | |
| Max/min Restelektronendichte | 0.71 und -0.50 eÅ ⁻³ | |

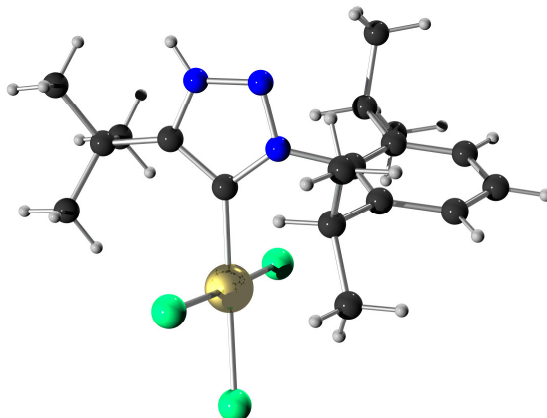
8.4.3. 4-(*tert*-Butyl)-1-(2,6-diisopropylphenyl)-5-(trimethylsilyl)-1,2,3-triazol (38)

Chemie : Irene Meyer (AK Straub)
 Probe : IMFP27A
 Dateinamen : im9.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX

Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für im9

| | | |
|-----------------------------------|---|-------------------|
| Strukturkennzeichen | im9 | |
| Summenformel | C ₂₁ H ₃₅ N ₃ Si | |
| Molmasse | 357.61 | |
| Temperatur | 200(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | monoklin | |
| Raumgruppe | P2 ₁ /c | |
| Z | 4 | |
| Gitterkonstanten | a = 14.073(8) Å | α = 90 ° |
| | b = 8.083(5) Å | β = 109.704(13) ° |
| | c = 20.698(12) Å | γ = 90 ° |
| Zellvolumen | 2216(2) Å ³ | |
| Dichte (berechnet) | 1.072 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient μ | 0.114 mm ⁻¹ | |
| Kristallform | platte | |
| Kristallgröße | 0.21 x 0.14 x 0.04 mm ³ | |
| Kristallfarbe | colourless | |
| Gemessener Theta-Bereich | 1.54 bis 25.14 ° | |
| Indexgrenzen | -16 ≤ h ≤ 16, -9 ≤ k ≤ 9, -24 ≤ l ≤ 24 | |
| Gemessene Reflexe | 17734 | |
| Unabhängige Reflexe | 3944 (R(int) = 0.0562) | |
| Beobachtete Reflexe | 3344 (I > 2σ(I)) | |
| Absorptionskorrektur | Semi-empirical from equivalents | |
| Max/min Transmission | 1.00 and 0.98 | |
| Strukturverfeinerung | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Daten/Restraints/Parameter | 3944 / 0 / 236 | |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.29 | |
| R-Werte (I > 2σ(I)) | R1 = 0.078, wR2 = 0.172 | |
| Max/min Restelektronendichte | 0.47 und -0.27 eÅ ⁻³ | |

8.4.4. 4-(*tert*-Butyl)-3-H-1-(2,6-diisopropylphenyl)-1,2,3-triazolylden-gold(III)-chlorid (46a)

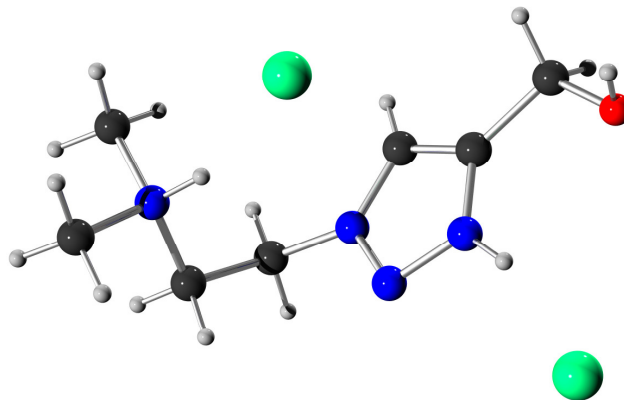


Chemie : Irene Meyer (AK Straub)
 Probe : "IM477"
 Dateinamen : im13.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX

Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für im13

| | | |
|-----------------------------------|--|-----------------|
| Strukturkennzeichen | im13 | |
| Summenformel | C ₁₈ H ₂₇ AuCl ₃ N ₃ | |
| Molmasse | 588.74 | |
| Temperatur | 200(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | monoklin | |
| Raumgruppe | P2 ₁ /c | |
| Z | 4 | |
| Gitterkonstanten | a = 9.1321(17) Å | α = 90 ° |
| | b = 14.565(3) Å | β = 98.995(3) ° |
| | c = 16.409(3) Å | γ = 90 ° |
| Zellvolumen | 2155.7(7) Å ³ | |
| Dichte (berechnet) | 1.814 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient μ | 7.202 mm ⁻¹ | |
| Kristallform | polyhedron | |
| Kristallgröße | 0.20 x 0.19 x 0.17 mm ³ | |
| Kristallfarbe | yellow | |
| Gemessener Theta-Bereich | 1.88 bis 28.34 ° | |
| Indexgrenzen | -12 ≤ h ≤ 12, -19 ≤ k ≤ 19, -21 ≤ l ≤ 21 | |
| Gemessene Reflexe | 22311 | |
| Unabhängige Reflexe | 5369 (R(int) = 0.0231) | |
| Beobachtete Reflexe | 4775 (I > 2σ(I)) | |
| Absorptionskorrektur | Semi-empirical from equivalents | |
| Max/min Transmission | 0.37 and 0.33 | |
| Strukturverfeinerung | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Daten/Restriants/Parameter | 5369 / 0 / 226 | |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.05 | |
| R-Werte (I > 2σ(I)) | R1 = 0.039, wR2 = 0.118 | |
| Max/min Restelektronendichte | 3.86 und -0.69 eÅ ⁻³ | |

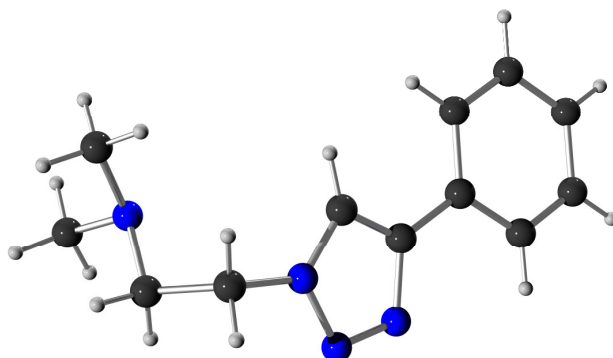
8.4.5. 1-(2-(*N,N*-Dimethylamino)ethyl)-4-hydroxymethyl-1,2,3-triazol-dihydrochlorid (14)



Chemie : Irene Meyer (AK Straub)
 Probe : IM326
 Dateinamen : im10.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX

Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für im10

| | | |
|-----------------------------------|---|------------------------|
| Strukturkennzeichen | im10 | |
| Summenformel | C ₇ H ₁₆ Cl ₂ N ₄ O | |
| Molmasse | 243.14 | |
| Temperatur | 200(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | triklin | |
| Raumgruppe | P $\bar{1}$ | |
| Z | 2 | |
| Gitterkonstanten | a = 5.5402(7) Å | α = 89.215(2) ° |
| | b = 8.9005(12) Å | β = 88.646(2) ° |
| | c = 11.4182(15) Å | γ = 85.842(2) ° |
| Zellvolumen | 561.36(13) Å ³ | |
| Dichte (berechnet) | 1.438 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient μ | 0.555 mm ⁻¹ | |
| Kristallform | polyhedron | |
| Kristallgröße | 0.27 x 0.23 x 0.10 mm ³ | |
| Kristallfarbe | colourless | |
| Gemessener Theta-Bereich | 2.29 bis 28.28 ° | |
| Indexgrenzen | -7 ≤ h ≤ 7, -11 ≤ k ≤ 11, -15 ≤ l ≤ 15 | |
| Gemessene Reflexe | 5930 | |
| Unabhängige Reflexe | 2759 (R(int) = 0.0320) | |
| Beobachtete Reflexe | 2542 (I > 2σ(I)) | |
| Absorptionskorrektur | Semi-empirical from equivalents | |
| Max/min Transmission | 0.95 and 0.86 | |
| Strukturverfeinerung | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Daten/Restraints/Parameter | 2759 / 0 / 141 | |
| Goodness-of-fit an F ² | 1.07 | |
| R-Werte (I > 2σ(I)) | R1 = 0.032, wR2 = 0.087 | |
| Max/min Restelektronendichte | 0.30 und -0.48 eÅ ⁻³ | |

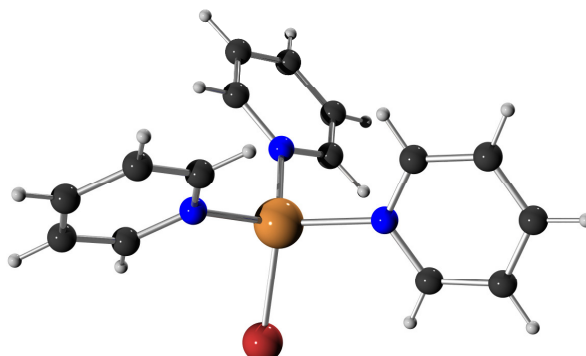
8.4.6. 1-(2-(*N,N*-Dimethylamino)ethyl)-4-phenyl-1,2,3-triazol (25)

Chemie : Irene Meyer (AK Straub)
 Probe : IM454
 Dateinamen : im11.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX-II Quazar

Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für im11

| | | |
|-----------------------------------|--|-----------------|
| Strukturkennzeichen | im11 | |
| Summenformel | C ₁₂ H ₁₆ N ₄ | |
| Molmasse | 216.29 | |
| Temperatur | 200(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | monoklin | |
| Raumgruppe | P2 ₁ /c | |
| Z | 4 | |
| Gitterkonstanten | a = 7.4254(2) Å | α = 90 ° |
| | b = 5.6678(2) Å | β = 93.378(1) ° |
| | c = 28.0245(7) Å | γ = 90 ° |
| Zellvolumen | 1177.38(6) Å ³ | |
| Dichte (berechnet) | 1.220 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient μ | 0.077 mm ⁻¹ | |
| Kristallform | polyhedron | |
| Kristallgröße | 0.24 x 0.20 x 0.18 mm ³ | |
| Kristallfarbe | colourless | |
| Gemessener Theta-Bereich | 1.46 bis 30.64 ° | |
| Indexgrenzen | -10 ≤ h ≤ 10, -8 ≤ k ≤ 8, -40 ≤ l ≤ 40 | |
| Gemessene Reflexe | 25004 | |
| Unabhängige Reflexe | 3623 (R(int) = 0.0242) | |
| Beobachtete Reflexe | 3133 (I > 2σ(I)) | |
| Absorptionskorrektur | Semi-empirical from equivalents | |
| Max/min Transmission | 0.99 and 0.98 | |
| Strukturverfeinerung | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Daten/Restraints/Parameter | 3623 / 0 / 147 | |
| Goodness-of-fit on F ² | 1.11 | |
| R-Werte (I > 2σ(I)) | R1 = 0.049, wR2 = 0.146 | |
| Max/min Restelektronendichte | 0.31 und -0.26 eÅ ⁻³ | |

8.4.7. Tripyridinkupfer(I)bromid



Chemie : Irene Meyer (AK Straub)
 Probe : IM459
 Dateinamen : im12.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX

Tabelle 1: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für im12

| | | |
|-----------------------------------|--|-----------------|
| Strukturkennzeichen | im12 | |
| Summenformel | C ₁₅ H ₁₅ BrCuN ₃ | |
| Molmasse | 380.75 | |
| Temperatur | 200(2) K | |
| Wellenlänge | 0.71073 Å | |
| Kristallsystem | monoklin | |
| Raumgruppe | P2 ₁ /n | |
| Z | 4 | |
| Gitterkonstanten | a = 10.790(4) Å | α = 90 ° |
| | b = 9.577(3) Å | β = 96.939(8) ° |
| | c = 15.177(5) Å | γ = 90 ° |
| Zellvolumen | 1556.8(9) Å ³ | |
| Dichte (berechnet) | 1.624 g/cm ³ | |
| Absorptionskoeffizient μ | 3.962 mm ⁻¹ | |
| Kristallform | needle | |
| Kristallgröße | 0.16 x 0.15 x 0.04 mm ³ | |
| Kristallfarbe | yellow | |
| Gemessener Theta-Bereich | 2.20 bis 26.45 ° | |
| Indexgrenzen | -13 ≤ h ≤ 13, -11 ≤ k ≤ 11, -19 ≤ l ≤ 18 | |
| Gemessene Reflexe | 13878 | |
| Unabhängige Reflexe | 3189 (R(int) = 0.0688) | |
| Beobachtete Reflexe | 2334 (I > 2σ(I)) | |
| Absorptionskorrektur | Semi-empirical from equivalents | |
| Max/min Transmission | 0.86 and 0.57 | |
| Strukturverfeinerung | Full-matrix least-squares on F ² | |
| Daten/Restraints/Parameter | 3189 / 0 / 181 | |
| Goodness-of-fit on F ² | 0.92 | |
| R-Werte (I > 2σ(I)) | R1 = 0.035, wR2 = 0.072 | |
| Max/min Restelektronendichte | 0.56 und -0.31 eÅ ⁻³ | |

9. Literatur

- [1] W. L. Truett, D. R. Johnson, I. M. Robinson, B. A. Montague, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2337-2340.
- [2] G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1964**, *3*, 723-729.
- [3] R. L. Banks, G. C. Bailey, *I&EC Product Research and Development* **1964**, *3*, 170-173.
- [4] a) G. S. Lewandos, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 7087-7088; b) R. H. Grubbs, T. K. Brunck, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2538-2540.
- [5] a) P. Jean-Louis Hérisson, Y. Chauvin, *Die Makromolekulare Chemie* **1971**, *141*, 161-176; b) Y. Chauvin, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3824-3831.
- [6] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645-645.
- [7] a) T. J. Katz, J. McGinnis, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1903-1912; b) R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796-6797; c) R. H. Grubbs, D. D. Carr, C. Hoppin, P. L. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3478-3483; d) C. P. Casey, T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7808-7809.
- [8] a) J. S. Murdzek, R. R. Schrock, *Organometallics* **1987**, *6*, 1373-1374; b) R. R. Schrock, R. T. DePue, J. Feldman, C. J. Schaverien, J. C. Dewan, A. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1423-1435.
- [9] a) S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974-3975; b) S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858-9859; c) A. K. Chatterjee, J. P. Morgan, M. Scholl, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3783-3784.
- [10] a) A. L. Gottumukkala, A. V. R. Madduri, A. J. Minnaard, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 462-467; b) H. A. Wegner, *Nachr. Chem.* **2012**, *60*, 738-742.
- [11] a) D. V. Peryshkov, R. R. Schrock, M. K. Takase, P. Müller, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 20754-20757; b) A. J. Jiang, Y. Zhao, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16630-16631; c) S. C. Marinescu, R. R. Schrock, P. Müller, M. K. Takase, A. H. Hoveyda, *Organometallics* **2011**, *30*, 1780-1782.

- [12] a) M. Yu, I. Ibrahem, M. Hasegawa, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2788-2799; b) S. J. Meek, R. V. O'Brien, J. Llaveria, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Nature* **2011**, *471*, 461-466.
- [13] K. Endo, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8525-8527.
- [14] R. Huisgen, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1963**, *2*, 565-598.
- [15] A. Michael, *Journal für praktische Chemie* **1893**, *48*.
- [16] a) W. Kirmse, L. Horner, *Liebigs Ann.* **1958**, *614*, 1-3; b) J. C. Sheehan, C. A. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 1207-1210.
- [17] a) D. H. Ess, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10187-10198; b) B. Braida, C. Walter, B. Engels, P. C. Hiberty, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7631-7637.
- [18] G. L'Abbé, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1984**, *93*, 579-592.
- [19] a) C. W. Tornøe, C. Christensen, M. Meldal, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057-3064; b) V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596-2599.
- [20] V. V. Fokin, P. Wu, *Aldrichimica Acta* **2007**, *40*, 7-17.
- [21] a) H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004-2021; b) H. C. Kolb, K. B. Sharpless, *Drug Discovery Today* **2003**, *8*, 1128-1137.
- [22] a) J.-F. Lutz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1018-1025; b) J. E. Moses, A. D. Moorhouse, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1249-1262.
- [23] a) A. Brik, J. Muldoon, Y.-C. Lin, J. H. Elder, D. S. Goodsell, A. J. Olson, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, C.-H. Wong, *ChemBioChem* **2003**, *4*, 1246-1248; b) A. Deiters, P. G. Schultz, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2005**, *15*, 1521-1524; c) S. Quader, S. E. Boyd, I. D. Jenkins, T. A. Houston, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 1962-1979.
- [24] a) L. D. Pachón, J. H. van Maarseveen, G. Rothenberg, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 811-815; b) F. Alonso, Y. Moglie, G. Radivoy, M. Yus, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 2358-2362.
- [25] a) C. Girard, E. Önen, M. Aufort, S. Beauvière, E. Samson, J. Herscovici, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1689-1692; b) T. R. Chan, V. V. Fokin, *QSAR Comb. Sci.* **2007**, *26*, 1274-1279.

- [26] A. Vecchi, B. Melai, A. Marra, C. Chiappe, A. Dondoni, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6437-6440.
- [27] F. Himo, T. Lovell, R. Hilgraf, V. V. Rostovtsev, L. Noodleman, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *127*, 210-216.
- [28] a) V. O. Rodionov, V. V. Fokin, M. G. Finn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2210-2215; b) S. Punna, J. Kuzelka, Q. Wang, M. G. Finn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2215-2220.
- [29] F. Olbrich, U. Behrens, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 365-370.
- [30] B. F. Straub, *Chem. Commun.* **2007**, 3868-3870.
- [31] M. Ahlquist, V. V. Fokin, *Organometallics* **2007**, *26*, 4389-4391.
- [32] C. Nolte, P. Mayer, B. F. Straub, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2147-2149.
- [33] S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8881-8884.
- [34] O. Baltzer, H. v. Pechmann, *Liebigs Ann.* **1891**, *262*, 302-313.
- [35] a) J. A. Bladin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1893**, *26*, 545-546; b) J. A. Bladin, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1893**, *26*, 2736-2738.
- [36] O. Dimroth, G. Fester, *Chem. Ber.* **1910**, *43*, 2219-2223.
- [37] R. Huisgen, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 439-463.
- [38] J. E. Hein, V. V. Fokin, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1302-1315.
- [39] a) L. Zhang, X. Chen, P. Xue, H. H. Y. Sun, I. D. Williams, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, G. Jia, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15998-15999; b) L. K. Rasmussen, B. C. Boren, V. V. Fokin, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 5337-5339; c) B. C. Boren, S. Narayan, L. K. Rasmussen, L. Zhang, H. Zhao, Z. Lin, G. Jia, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8923-8930.
- [40] a) H. Kleinfeller, G. Bönig, *Journal für praktische Chemie* **1931**, *132*, 175-199; b) G. L'Abbé, *Ind. Chim. Belge* **1969**, *34*.
- [41] a) P. Wu, A. K. Feldman, A. K. Nugent, C. J. Hawker, A. Scheel, B. Voit, J. Pyun, J. M. J. Fréchet, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4018-4022; b) B. Jang, S. Y. Kim, J. Y. Do, *Dyes and Pigments* **2012**, *94*, 217-223.
- [42] M. Juricek, P. H. J. Kouwer, A. E. Rowan, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 8740-8749.
- [43] a) V. D. Bock, H. Hiemstra, J. H. van Maarseveen, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006*, 51-68; b) T. L. Mindt, H. Struthers, L. Brans, T. Anguelov, C.

- Schweinsberg, V. Maes, D. Tourwé, R. Schibli, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15096-15097.
- [44] a) D. Schweinfurth, N. Deibel, F. Weisser, B. Sarkar, *Nachr. Chem.* **2011**, *59*, 937-941; b) J. Crowley, D. McMorran, Springer Berlin / Heidelberg, **2012**, pp. 1-53; c) H. Struthers, T. L. Mindt, R. Schibli, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 675-696.
- [45] Y. Hua, A. H. Flood, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1262-1271.
- [46] A. K. Feldman, B. Colasson, V. V. Fokin, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3897-3899.
- [47] B. S. Uppal, R. K. Booth, N. Ali, C. Lockwood, C. R. Rice, P. I. P. Elliott, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7610-7616.
- [48] J.-P. Collin, F. Durola, V. Heitz, F. Reviriego, J.-P. Sauvage, Y. Trolez, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 10172-10175.
- [49] M. L. Gower, J. D. Crowley, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2371-2378.
- [50] X. C. Cambeiro, M. A. Pericàs, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 113-124.
- [51] a) D. Schweinfurth, R. Pattacini, S. Strobel, B. Sarkar, *Dalton Trans.* **2009**, 9291-9297; b) D. Schweinfurth, S. Strobel, B. Sarkar, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, *374*, 253-260; c) K. J. Kilpin, J. D. Crowley, *Polyhedron* **2010**, *29*, 3111-3117; d) B. Pinter, A. Demšar, D. Urankar, F. De Proft, J. Košmrlj, *Polyhedron* **2011**, *30*, 2368-2373.
- [52] A. Maisonial, P. Serafin, M. Traïkia, E. Debiton, V. Théry, D. J. Aitken, P. Lemoine, B. Viossat, A. Gautier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 298-305.
- [53] B. Rosenberg, L. van Camp, T. Krigas, *Nature* **1965**, *205*, 698-699.
- [54] S. Gu, H. Xu, N. Zhang, W. Chen, *Chemistry – An Asian Journal* **2010**, *5*, 1677-1686.
- [55] a) E. M. Schuster, M. Botoshansky, M. Gandelman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4555-4558; b) E. M. Schuster, M. Botoshansky, M. Gandelman, *Organometallics* **2009**, *28*, 7001-7005; c) E. M. Schuster, G. Nisnevich, M. Botoshansky, M. Gandelman, *Organometallics* **2009**, *28*, 5025-5031.
- [56] C. Nolte, P. Mayer, B. F. Straub, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2101-2103.
- [57] a) D. V. Partyka, J. B. Updegraff, M. Zeller, A. D. Hunter, T. G. Gray, *Organometallics* **2006**, *26*, 183-186; b) D. V. Partyka, L. Gao, T. S. Teets, J. B. Updegraff, N. Deligonul, T. G. Gray, *Organometallics* **2009**, *28*, 6171-6182.
- [58] T. J. Del Castillo, S. Sarkar, K. A. Abboud, A. S. Veige, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8140-8144.

- [59] a) T. Nakamura, K. Ogata, S.-i. Fukuzawa, *Chem. Lett.* **2010**, 39, 920-922; b) T. Karthikeyan, S. Sankararaman, *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 5834-5837; c) A. Prades, E. Peris, M. Albrecht, *Organometallics* **2011**, 30, 1162-1167; d) K. J. Kilpin, U. S. D. Paul, A.-L. Lee, J. D. Crowley, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 328-330.
- [60] T. Nakamura, T. Terashima, K. Ogata, S.-i. Fukuzawa, *Org. Lett.* **2011**, 13, 620-623.
- [61] a) B. F. Straub, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, 349, 204-214; b) B. F. Straub, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 6129-6132.
- [62] H. Gallardo, G. Conte, F. Bryk, M. Lourenço, M. Costa, V. Ferreira, *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, 18, 1285-1291.
- [63] E. Schreiner, **2011**.
- [64] R. Berg, J. Straub, E. Schreiner, S. Mader, F. Rominger, B. F. Straub, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, n/a-n/a.
- [65] B. Denegri, O. Kronja, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 8427-8433.
- [66] F. Reck, F. Zhou, M. Girardot, G. Kern, C. J. Eyermann, N. J. Hales, R. R. Ramsay, M. B. Gravestock, *J. Med. Chem.* **2005**, 48, 499-506.
- [67] B. Sayah, N. Pelloux-Léon, Y. Vallée, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 2824-2826.
- [68] B. E. Maryanoff, D. F. McComsey, M. J. Costanzo, C. Hochman, V. Smith-Swintosky, R. P. Shank, *J. Med. Chem.* **2004**, 48, 1941-1947.
- [69] A. Metzger, W. Peschke, F. P. Schmidtchen, *Synthesis* **1995**, 1995, 566-570.
- [70] G. A. Meshram, V. D. Patil, *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 1117-1121.
- [71] A. R. Beard, S. J. Hazell, J. Mann, C. Palmer, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1993**, 1235-1238.
- [72] B. E. Maryanoff, S. O. Nortey, J. F. Gardocki, R. P. Shank, S. P. Dodgson, *J. Med. Chem.* **1987**, 30, 880-887.
- [73] Z. Jia, Q. Zhu, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2010**, 20, 6222-6225.
- [74] I. S. Aidhen, R. Braslau, *Synth. Commun.* **1994**, 24, 789-799.
- [75] H. A. Stefani, H. A. Canduzini, F. Manarin, *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 6086-6090.

- [76] a) H. P. Acharya, K. Miyoshi, Y. Kobayashi, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3535-3538; b) J. M. Brown, A. G. Kent, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **1987**, 1597-1607.
- [77] a) J. H. Wotiz, J. S. Matthews, J. A. Lieb, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5503-5504; b) M. Gaudemar, *Ann. Chim. (Paris)* **1956**, *1*, 161-213.
- [78] F.-M. Simmross, P. Weyerstahl, *Synthesis* **1981**, *1981*, 72-72.
- [79] J.-C. Clinet, G. Linstrumelle, *Synthesis* **1981**, *1981*, 875-878.
- [80] G. Eglinton, E. R. H. Jones, G. H. Mansfield, M. C. Whiting, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1954**, 3197-3200.
- [81] R. Raap, *Can. J. Chem.* **1971**, *49*, 1792-1798.
- [82] a) R. Ballesteros-Garrido, F. R. Leroux, R. Ballesteros, B. Abarca, F. Colobert, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 4410-4417; b) B. Abarca, R. Ballesteros, E. Gomez-Aldaravi, G. Jones, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1985**, 1897-1901.
- [83] P. Steenwinkel, S. L. James, R. A. Gossage, D. M. Grove, H. Kooijman, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1998**, *17*, 4680-4693.
- [84] a) S. Fernandez, M. Pfeffer, V. Ritleng, C. Sirlin, *Organometallics* **1999**, *18*, 2390-2394; b) M. J. Chetcuti, V. Ritleng, *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 1014.
- [85] D. Urankar, B. Pinter, A. Pevec, F. De Proft, I. Turel, J. Kosmrlj, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 4820-4829.
- [86] T. A. Stephenson, S. M. Morehouse, A. R. Powell, J. P. Heffer, G. Wilkinson, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1965**, 3632-3640.
- [87] a) S. Hermans, M. Wenkin, M. Devillers, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *136*, 59-68; b) G. B. Deacon, R. J. Phillips, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 227-250.
- [88] B. M. J. M. Suijkerbuijk, B. N. H. Aerts, H. P. Dijkstra, M. Lutz, A. L. Spek, G. van Koten, R. J. M. Klein Gebbink, *Dalton Trans.* **2007**, 1273-1276.
- [89] W. L. Collier, R. S. Macomber, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 1367-1369.
- [90] a) D. L. Herring, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 3998-3999; b) L. P. Spencer, R. Altwer, P. Wei, L. Gelmini, J. Gauld, D. W. Stephan, *Organometallics* **2003**, *22*, 3841-3854.
- [91] K. Laali, I. Szele, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 1737-1747.
- [92] a) F. E. Condon, G. L. Mayers, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 3946-3947; b) G. Meazza, G. Zanardi, *J. Fluorine Chem.* **1991**, *55*, 199-206.
- [93] L. Li, G. Zhang, A. Zhu, L. Zhang, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3630-3633.

- [94] V. Malnuit, M. Duca, A. Manout, K. Bougrin, R. Benhida, *Synlett* **2009**, 2009, 2123-2126.
- [95] S. Liu, P. Müller, M. K. Takase, T. M. Swager, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7598-7609.
- [96] H. O. House, M. J. Umen, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 3893-3901.
- [97] M. W. Wallasch, D. Weismann, C. Riehn, S. Ambrus, G. Wolmershäuser, A. Lagutschenkov, G. Niedner-Schatteburg, H. Sitzmann, *Organometallics* **2010**, *29*, 806-813.
- [98] G. Manolikakes, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 205-209.
- [99] J. Chuang, W. Ouellette, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 2357-2364.
- [100] a) B. Gorodetsky, T. Ramnial, N. R. Branda, J. A. C. Clyburne, *Chem. Commun.* **2004**, 1972-1973; b) A. M. Whittaker, R. P. Rucker, G. Lalic, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 3216-3218.
- [101] M.-C. Brandys, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4601-4606.
- [102] M. Pazdícký, A. Loos, M. J. o. Ferreira, D. Serra, N. Vinokurov, F. Rominger, C. Jačkel, A. S. K. Hashmi, M. Limbach, *Organometallics* **2010**, *29*, 4448-4458.
- [103] a) J. D. Crowley, E. L. Gavey, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4035-4037; b) S. Badèche, J.-C. Daran, J. Ruiz, D. Astruc, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 4903-4908.
- [104] S. G. Weber, C. Loos, F. Rominger, B. F. Straub, *ARKIVOC* **2012**, 226-242.
- [105] T. S. Pilyugina, R. R. Schrock, A. S. Hock, P. Müller, *Organometallics* **2005**, *24*, 1929-1937.
- [106] a) M. M. Midland, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2250-2252; b) H. D. Verkruijsse, L. Brandsma, *Synth. Commun.* **1991**, *21*, 235-237; c) A. Boaretto, D. Marton, G. Tagliavini, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *297*, 149-153.
- [107] T. L. Mindt, R. Schibli, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 10247-10250.
- [108] N. Summa, W. Schiessl, R. Puchta, N. van Eikema Hommes, R. van Eldik, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2948-2959.
- [109] J. Quirante, D. Ruiz, A. Gonzalez, C. López, M. Cascante, R. Cortés, R. Messeguer, C. Calvis, L. Baldomà, A. Pascual, Y. Guérardel, B. Pradines, M. Font-Bardía, T. Calvet, C. Biot, *J. Inorg. Biochem.* **2011**, *105*, 1720-1728.
- [110] J. Walther, Bachelor thesis, **2011**.

-
- [111] a) H. Duan, S. Sengupta, J. L. Petersen, N. G. Akhmedov, X. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12100-12102; b) Y. Chen, W. Yan, N. G. Akhmedov, X. Shi, *Org. Lett.* **2009**, *12*, 344-347; c) A. S. K. Hashmi, C. Lothschütz, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 133-134.
- [112] a) M. J. McKeage, L. Maharaj, S. J. Berners-Price, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *232*, 127-135; b) U. E. I. Horvath, L. Dobrzańska, C. E. Strasser, W. Bouwer, G. Joone, C. E. J. van Rensburg, S. Cronje, H. G. Raubenheimer, *J. Inorg. Biochem.* **2012**, *111*, 80-90.
- [113] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512-7515.
- [114] a) POV-Ray version 3.6, <http://www.povray.org>; b) www.ornl.gov/sci/ortep/ Ortep-3 für Windows.