



**TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
WIEN**

Vienna University of Technology

## **Diplomarbeit**

# **Neue PCP Pincer Pyrimidin Komplexe Unedler Übergangsmetalle**

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines

## **Diplom-Ingenieurs**

unter der Leitung von

**a.o. Univ. Prof. Dipl. Ing. Dr. Karl Kirchner**

**Dipl. Ing. Dr. Matthias Mastalir**

eingereicht an der Technischen Universität Wien

**Fakultät für Technische Chemie**

von

**Gerald Tomsu**

Matr.Nr. 0804345

Josef-Molzerstraße 11

2100 Korneuburg

Wien, im Jänner 2017

---

Name



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
WIEN  
Vienna University of Technology

Ich habe zur Kenntnis genommen, dass ich zur Drucklegung meiner Arbeit unter der Bezeichnung

## **Diplomarbeit**

nur mit Bewilligung der Prüfungskommission berechtigt bin.

Ich erkläre Eides statt, dass ich meine Diplomarbeit nach den anerkannten Grundsätzen für wissenschaftliche Abhandlungen selbstständig ausgeführt habe und alle verwendeten Hilfsmittel, insbesondere die zugrunde gelegte Literatur, genannt habe.

Des Weiteren erkläre ich, dass ich dieses Diplomarbeitsthema bisher weder im In- noch Ausland (einer Beurteilerin/einem Beurteiler zur Begutachtung) in irgendeiner Form als Prüfungsarbeit vorgelegt habe und dass diese Arbeit mit der vom Begutachter beurteilten Arbeit übereinstimmt.

Wien, im Jänner 2017

---

Name

## Danksagung

Ein besonderer Dank gilt a. o. Univ. Prof. Dr. Karl Kirchner, der mir ermöglicht hat meine Diplomarbeit in seiner Arbeitsgruppe machen zu dürfen. Des Weiteren möchte ich mich für die spannende Aufgabenstellung, die Unterstützung und Motivation während der gesamten Zeit bedanken.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinem Betreuer Matthias Mastalir. Er hat mich während meiner gesamten Arbeit unterstützt und jeder Frage beantwortet. Ebenfalls hat er mir gezeigt, wie man korrekt an eine wissenschaftliche Arbeit herangeht, sie aufbaut und verfasst.

Berthold Stöger gilt ein großer Dank für das Messen der Kristallstrukturen, wodurch meine Arbeit sehr unterstützt wurde. Ebenfalls möchte ich auch Ernst Pittenauer für das Messen der ESI-MS/HRMS danken.

Ein weiterer Dank gilt meinen Kollegen Mathias Glatz, Nikolaus Gorgas, Sara Aguiar und Sathiyamoorthy Murugesan, die mir auch bei meinen vielen Fragen und Problemen sehr weitergeholfen haben. Ebenfalls möchte ich mich auch bei meinen anderen Kollegen Roland Bittner, Julian Brünig, Daniel Himmelbauer, Esther Knittl, Markus Rotter, Jan Pecak und Stefan Weber für viele lustige und interessante Gespräche bedanken. Generell will ich mich auch für das angenehme Arbeitsklima innerhalb der Gruppe und für die vielen lustigen Feiern bedanken. Besonders möchte ich die vielen ausgelassenen Grillpartys auf der Terrasse mit eventuell folgenden Besuchen in diverse Bars, wie das allseits beliebte und sehr angesehene Bendl, anmerken.

Abschließend möchte ich mich noch bei meinen Eltern bedanken, die mich während meiner gesamten Studienzeit unterstützt haben und mir meinen Werdegang ermöglicht haben.

## Kurzfassung

In der Literatur gibt es eine Vielzahl von unterschiedlichen Übergangsmetallkomplexen mit einer Vielzahl an Ligandensystemen. Aufgrund ihrer hohen Stabilität, Relativität und einfachen Modifizierbarkeit nehmen Pincer Liganden einen besonderen Status ein. Dieser Ligandentyp koordiniert typischerweise als Tridentat in einer meridionalen Anordnung und kann sowohl ein aliphatisches, als auch ein aromatisches Grundgerüst aufweisen, welches mit zwei-elektronen Donorgruppen über unterschiedliche Linker (z. B. CH<sub>2</sub>, O, NH) verbunden ist.

Diese Arbeit beschreibt die Synthese neuer PCP-Liganden und deren Komplexierungseigenschaften, sowie dessen Applikation bestehender Systeme mit unedlen Übergangsmetallen. PCP Liganden aus frühere Arbeiten basieren auf einem *N,N'*-phosphorylierten 1,3-Diaminobenzol, welches aufgrund der freien aziden NH Funktionalität nur mit Nickel oder Edelmetallen, wie Ruthenium oder Rhodium, Komplexe bildet. In der zweiten Generation wurde ausgehend von *N,N'*-Dimethyl-1,3-diaminobenzol die Reaktivität des NH-Linkers durch Alkylierung blockiert und ermöglichte dadurch den Einsatz von starken Basen für eine leichtere C-H Bindungsaktivierung. Dies ermöglichte die Herstellung von PCP-Co Komplexen, sowie die solvothermale Reaktion zu PCP-Wolfram Hydridkomplexen. Die Aromatizität und die damit einhergehende Stabilität von Benzol erschwert in allen Fällen die C-H Aktivierung und beschränkt somit das System auf wenige Metalle.

Daher wurde in dieser Arbeit 4,6-Diaminopyrimidin als neues Ligandensystem gewählt, welches eine höhere CH Azidität am *ipso* Kohlenstoff aufweist und somit leichter aktivierbar sein sollte. Erste Ergebnisse mit 2-Me oder 2-Ph-4,6-Diaminopyrimidin führten zu ein- und zweikernigen sowie gemischt zweikernigen PN Komplexen welche interessante Ergebnisse lieferten und die Herstellung von gemischten PN-Systemen ermöglichte. Durch effizientes Liganden Design und Synthese eines 2-*t*Bu-4,6-Diaminopyrimidin konnte basierend auf diesem System eine neue Generation an Pyrimidin basierten PCP Komplexen hergestellt werden. Dabei konnte die Annahme über die erhöhte C-H Aktivität bestätigt werden und ermöglichte sogar die solvothermale Synthese von PCP-Molybdän Hydridkomplexe, welche in allen anderen Fällen nur das agostische Produkt bildete.

## Abstract

In literature there are a big number of different transition metal complexes based on a multitude of diverse ligand systems. Since the high stability, relativity and easy modification possibilities pincer ligands take a special place. This ligand type coordinates typically coordinates as tridentate ligand in a meridional geometry with aliphatic or aromatic backbones, which are connected via linkers (e.g. CH<sub>2</sub>, O, NH) with two two-electron donor groups.

This study deals with the development of new well defined PCP-ligands and the complexation properties of them. PCP ligands from former works based on a *N,N'*-phosphorylated 1,3-diaminobenzene. Due to the acidic NH functionality as linkers this system can only form nickel or precious metal complexes. The second generation based on a *N,N'*-dimethyl-1,3-diaminobenzene, where the reactivity of the N-linker is blocked through alkylation. Therefore, even strong bases for an easier CH activation could be utilized. This allowed the synthesis of PCP cobalt complex and the use of solvothermal reactions to PCP-tungsten hydride complexes. The high aromaticity and stability of the benzene moiety makes the CH activation very difficult and as yet, PCP complexes are limited to only a few metals.

Therefore, 4,6-diaminopyrimidine, with a higher CH acidity on the *ipso* carbon and hence an easier activation, was chosen as backbone for the new ligand system. The first results with 2-Me or 2-Ph-4,6-diaminopyrimidine lead to mono- and homobinuclear as well as mixed binuclear complexes which provided interesting results for fundamental research. By efficient ligand design and synthesis of 2-*t*Bu-4,6-diaminopyrimidine a new generation of PCP complexes based on pyrimidine could developed. These ligands showed indeed higher CH activity and allowed, for instance, the solvothermal generation of PCP-molybdenum hydride complexes.

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	3
2	Grundlagen & Theorieteil .....	4
2.1	Pincer-Liganden .....	4
2.2	Modifikationen eines Pincer-Liganden.....	4
2.3	PCP-Ligandsysteme und Komplexe .....	7
2.3.1	PCP Komplexe mit Pd und Ni .....	8
2.3.2	PCP Komplexe mit Rh und Co.....	12
2.3.3	PCP Komplexe mit Ru und Fe .....	17
2.3.4	PCP Komplexe der Gruppe 6 Metalle (Cr, Mo, W).....	20
2.4	Komplexierungsmethoden von PCP Liganden .....	22
2.4.1	Direkte C-H Aktivierung .....	22
2.4.2	Oxidative Addition .....	24
2.4.3	Transmetallierung .....	25
3	Experimentelles .....	27
3.1	Ligandensynthese .....	27
3.2	Synthese der Kobaltkatalysatoren.....	34
3.3	Nickelkomplexe .....	36
3.4	Synthese einkerniger Komplexe.....	36
3.5	Synthese zweikerniger Komplexe.....	40
3.6	Synthese von PCP Pyrimidinkomplexe .....	44
4	Ergebnisse .....	47
4.1	Ligandendesign und Synthese .....	47
4.2	Komplexbildung.....	49
4.3	Einkernige PCP-Pyrimidin Komplexe .....	49
4.4	Binukleare Komplexe.....	56
4.5	PCP Pyrimidinkomplexe .....	62
4.6	Anwendung der PCP Komplexe in der Katalyse .....	66
4.7	Zusammenfassung.....	67
5	Literaturverzeichnis .....	68
6	Abbildungsverzeichnis .....	72

---

7 Abkürzungsverzeichnis .....74

# 1 Einleitung

Die Verwendung von Übergangsmetallkomplexen als Katalysator, sind für Synthesechemie heute zu Tage unabdingbar. Idealerweise sollte ein katalytischer Prozess, welcher über eine Metallübergangsstufe läuft, schnell, effizient, sauber und selektiv sein. Unter Beachtung all dieser Kriterien gibt es nur wenige und/oder teure Übergangsmetallkomplexe, die für eine Katalyse eingesetzt werden können. Meist werden für solche Katalysatoren Edelmetalle, wie Rh, Ru, Ir oder Pd genutzt.<sup>1-3</sup> Neben den hohen Kosten und der Toxizität dieser Metalle, spielt auch das größere Umweltbewusstsein und die Nachhaltigkeit bei der Entwicklung eine wichtige Rolle. Aus diesem Grund wurde in den letzten Jahren immer mehr auf den Einsatz von häufig vorkommenden und kostengünstigeren unedlen Metalle, wie Fe, Co, Mo, W oder Ni Wert gelegt. Des Weiteren stiegen die katalytischen Anwendungen von Pincer Liganden in Kombination mit Übergangsmetallen. Bisherige federführende Arbeiten von Milstein,<sup>4,5</sup> Kirchner<sup>6</sup> oder Kempe,<sup>7,8</sup> basierend auf PNP Systemen, zeigten den hohen Nutzen, sowie die Diversität dieser Komplexe. Die jedoch länger bekannten, aber bisher wenig erschlossenen PCP Systeme stellen hier ein eigenes, fast unerforschtes und hoch interessantes Themengebiet dar.<sup>9</sup>

Obwohl der erste literaturbekannte PCP Pincer Komplex von Shaw<sup>10</sup> bereits 1976 hergestellt wurde, ist bis zum heutigen Zeitpunkt in diesem Bereich sehr wenig weiterentwickelt worden, besonders in Kombinationen mit unedlen Metallen. Dies liegt primär an der geringen Auswahl an geeigneten Ausgangsmaterialien mit symmetrischer 1,2,3-Substitution, der hohen Stabilität der CH Bindung von 1,3-substituierten Benzolen und der geringen Stabilität dieser hoch reaktiven Systeme.

Mit dem in der Arbeitsgruppe entwickelten PCP<sup>NMe</sup>-iPr Liganden, konnten jedoch erste grundlegende Ergebnisse mit Ni und Co erzielt werden.<sup>11-13</sup> Die erhöhte CH-Azidität durch die NMe Linker reicht jedoch nur in wenigen Fällen für eine Komplexierung aus. Daher war das Ziel dieser Arbeit verschiedene 4,6-Diaminopyrimidine als neue Ligandensysteme zu synthetisieren, welche eine höhere CH Azidität am *ipso* Kohlenstoff aufweisen und somit leichter aktivierbar sein sollten. In weiterer Folge sollten dann verschiedene PCP Übergangsmetallkomplexe, basierend auf etwa Kobalt, Nickel, Chrom, und Molybdän, mit diesen Liganden hergestellt werden.

## 2 Grundlagen & Theorieteil

### 2.1 Pincer Liganden

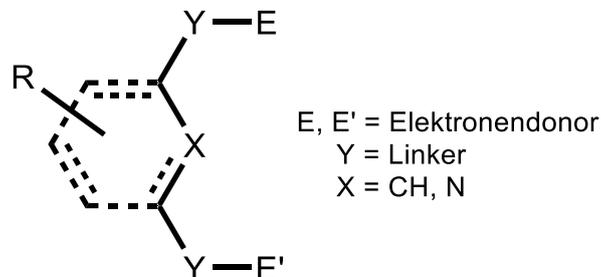
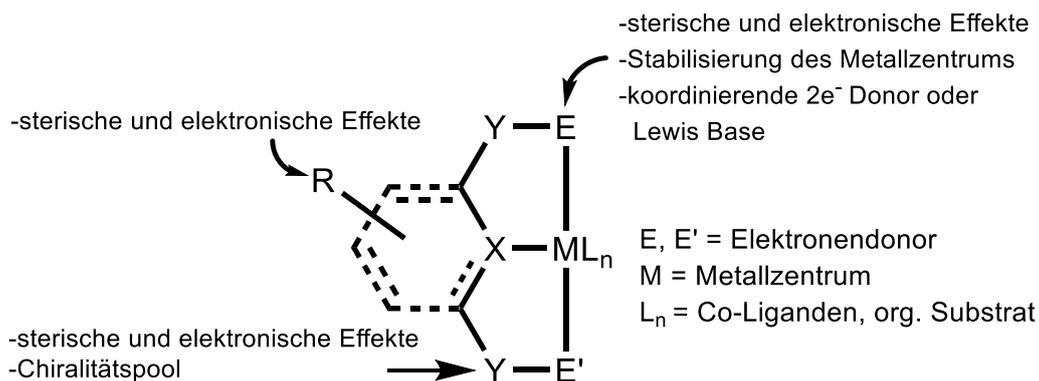


Abbildung 1: Pincer Grundgerüst

Pincer Liganden bestehen aus einem aliphatisch oder aromatisch Grundgerüst. An diesem sind in Metastellung zueinander neutrale Elektronendonoren (E und E') über einen Linker Y mit dem Grundbaustein verbunden. X bildet eine  $\sigma$ -Bindung zum Metall aus, welche durch die zum Metallzentrum gebundenen  $PR_2$ ,  $NR_2$ , SR oder OR Donorgruppen, stabilisiert wird. Das Metallatom kann wegen der meridonalen Anordnung noch  $n$  weitere Liganden binden. Die Benennung erfolgt nach den eingesetzten E, E' und X nach EXE'.<sup>14,15</sup>

### 2.2 Modifikationen eines Pincer Liganden

Die Effektivität und Selektivität eines Übergangsmetallkatalysators, kann neben der Selektion des Metalls, auch durch die Wahl des Liganden beeinflusst werden. Die Liganden sollten eine hohe Stabilität besitzen und einfach zu modifizieren und herzustellen sein. Pincer Liganden erfüllen aufgrund ihrer meist einfachen Struktur diese Kriterien.

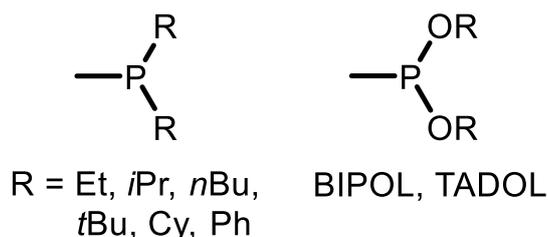


**Abbildung 2: Modifikationsmöglichkeiten an einem Pincer Liganden**

Am häufigsten werden einfache aromatische Systeme verwendet mit C oder N in der X Position. Es gibt jedoch auch eine Vielzahl an Beispiele bei denen O, S, P oder auch Si verwendet wird.<sup>16–19</sup> Die Wahl des Atoms spielt für die Komplexierung und auch für den weiteren Aufbau des Ligandensystems eine wichtige Rolle.

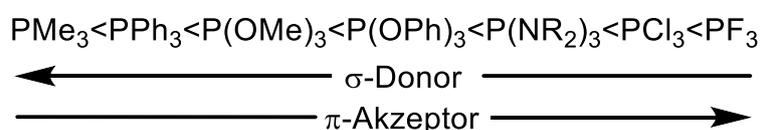
Die vorwiegend genutzten Linkergruppen sind hierbei  $CH_2$ , NH, NR (R = Me, Et, Ph) oder O. Die Wahl von Y ist einerseits für die weitere Verwendung des Komplexes wichtig, als auch für die Komplexierungsmethode.<sup>20</sup> 1,3-Dihydroxy Systeme sind von der Verfügbarkeit am häufigsten vertreten jedoch wird die Aktivität des Metalls bei Phosphinen durch die P-O Bindung deutlich geschwächt.  $CH_2$  und NH Linker haben hierbei gleich mehrfach Vorteile ihrer einfachen Herstellung und ermöglichen in der Katalyse durch Deprotonierung/Protonierung die eigentliche katalytische Reaktion. Andererseits kann durch Deprotonierung dieser Liganden die eigentliche Komplexierung verhindert werden oder zur Abspaltung der Donorgruppen führen.<sup>4</sup> Einen weiteren wesentlichen Einfluss auf das Komplexierungsverhalten ist die Größe der Donorgruppen und der Linker.

Als einer der wichtigsten Donorgruppen dominieren unterschiedlich substituierte Phosphine dieses Gebiet.



**Abbildung 3: Phosphindonoren**

Phosphine sind zwei Elektronen  $\sigma$ -Donor/  $\pi$ -Akzeptor Liganden. Üblicherweise sind sie starke  $\sigma$ -Donoren, welche die Elektronendichte von ihren freien Elektronenpaar in ein leeres d-Orbital des Zentralatoms spenden. Die  $\sigma$ -Donoreigenschaften können durch Elektronenziehenden/spendenden Gruppen R variiert werden. Aufgrund der unbesetzten  $\sigma^*$ - Orbitale von  $\pi$ -Symmetrie, deren Energie ausreichend niedrig genug ist um als Akzeptoren für Elektronendichte des Metalls zu fungieren, können Phosphine eine  $\sigma^*$  Rückbindung ausbilden. Dies führt zu einer stärkeren Ligandenfeldauspaltung und somit zu einem deutlichen Energiegewinn. Mit Elektronenziehenden Gruppen kommt es zu stärkeren  $\pi$ -Akzeptor Rückbindungen in das freie  $\sigma^*$ -Orbital.



**Abbildung 4: Klassifikationen verschiedener Phosphine nach Tolman<sup>21</sup>**

Ein weiterer Vorteil von Phosphinen ist, dass der  $^{31}\text{P}$  Kern NMR aktiv ist (spin  $\frac{1}{2}$ , monoisotop). Die koordinierten Phosphine sind üblicher Weise gegenüber dem freien Liganden ins Tieffeld verschoben. Aus diesem Grund können Liganden, Komplexe und Reaktionen mit Phosphinen einfach charakterisiert werden.

Amine werden ebenfalls relativ häufig als Liganden eingesetzt. Das Stickstoffatom kann jedoch durch die energetisch sehr hochliegenden  $\sigma^*$ -Orbitale nur eine  $\sigma$ -Bindung zum Metallzentrum ausbilden. Infolgedessen kommt es zu keiner  $\pi$ -Rückbindung, wodurch die Elektronendichte nicht vom Metallzentrum abgezogen wird. Dieser Umstand führt zu einer Destabilisierung des Zentralatoms.





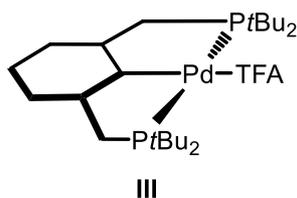


Abbildung 8: Wendt's Pd-Komplex

Seit der Erkenntnis, über die ausgezeichneten katalytischen Eigenschaften von Pincer Komplexen für organische Reaktionen, stieg das Interesse in diesem Forschungsfeld stark an.

Ein generelles Problem bei dem Verständnis eines Katalysezykluses ist, dass die Liganden während der Reaktion reversibel an das Metallzentrum binden und auch wieder dissoziieren können - die Liganden sind substitutionslabil. Dadurch ist es oft unklar wie ein Ligand die Reaktion steuert. Pincer Komplexe nehmen am Metallzentrum drei Koordinationsstellen ein, wobei am Metallzentrum noch weitere Koordinationsstellen für das Substrat frei bleiben. Die Komplexe sind generell sehr stabil und inert, d.h. bleiben während der Reaktion am Metall koordiniert. Daher nehmen Pincer Komplexe in der Aufklärung von katalytischen Mechanismen eine spezielle Stellung ein. Jedoch kann die hohe Stabilität von Tridentaten die Reduktion des Metalls verhindern. Dies ist ein klassisches Problem von Pd Pincer Komplexen bei der Reduktion von Pd(II) zu Pd(0).

1991 wurde von *Betz et al.* erneut ein PCP Nickelkomplex **IV** basierend auf einem Anthracen Grundgerüst publiziert.<sup>36</sup>

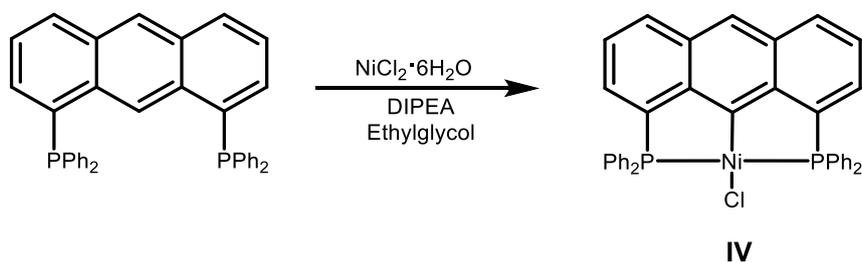


Abbildung 9: Anthracen PCP-Ni

Dieser Komplex reagiert, wie für Anthracene typisch, mit Dimethylacetylendicarboxylat als Dienophil über eine [4 + 2] Diels-Alder Cycloaddition zu Komplex **IVa**. Dabei wird die Ni-C<sub>sp</sub><sup>2</sup> Bindung in ein Ni-C<sub>sp</sub><sup>3</sup> System überführt.<sup>37</sup>

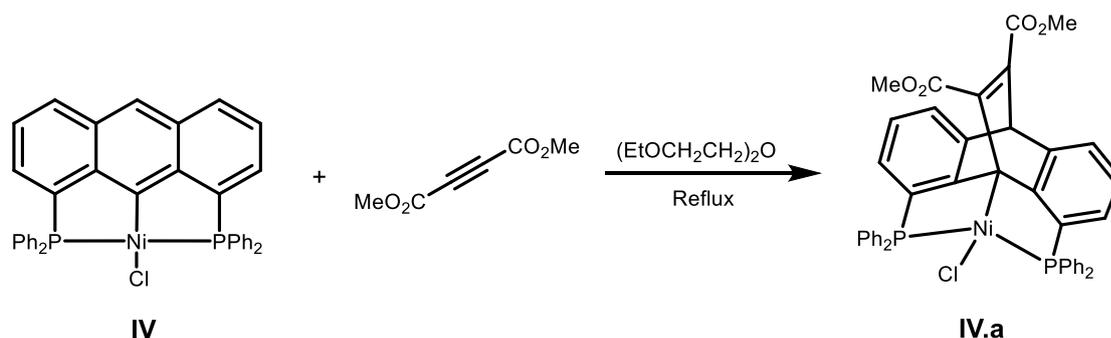
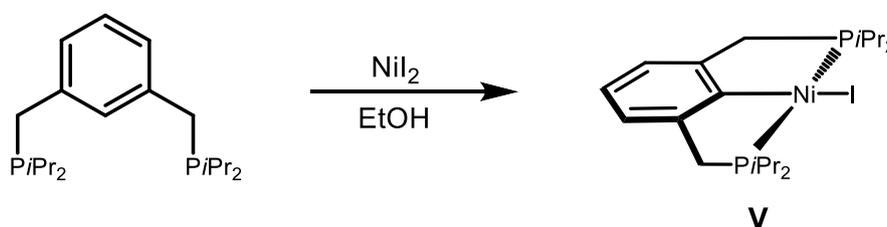
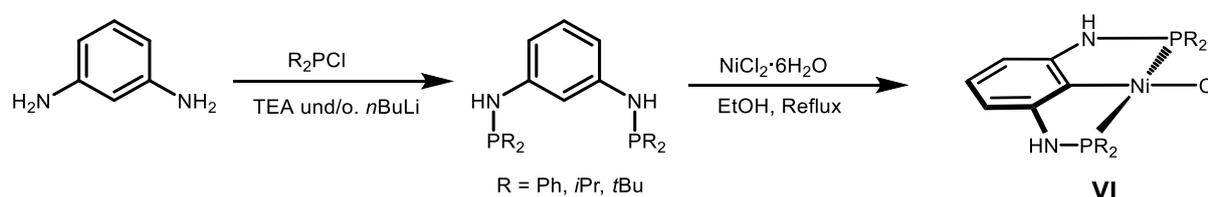


Abbildung 10: Diels-Alder Reaktion von Anthracen PCP-Ni

2004 stellte *Milstein* in seinen Arbeiten über die C-H, C-C und C-O Bindungsaktivierung analog dem Pd einen PCP-Ni Komplex **V** her. Dieser wurde durch Umsetzung von PCP-*i*Pr mit NiI<sub>2</sub> in EtOH in einem verschlossenen Glasgefäß bei 130 °C erhalten.<sup>38</sup>

Abbildung 11: Synthese von [Ni(PCP-*i*Pr)]

Durch Umsetzung von 1,3-Diaminobenzol mit Chlorphosphinen in der Gegenwart einer Base wurde in der *Kirchner Gruppe* verschiedene chirale und achirale PCP Liganden mit einem NH Linker hergestellt. Bei der Umsetzung des Liganden mit NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O in EtOH bei 80 °C konnte eine Vielzahl an neuen Ni Komplex **VI** hergestellt werden.<sup>9</sup>

Abbildung 12: Synthese von [Ni(PCP<sup>NH</sup>-*i*Pr)Cl]

In weiterer Folge wurde die NH Funktionalität in der selbigen Gruppe von Murugesan mittels *N,N'*-Dimethyl-1,3-diaminobenzol blockiert. Dies hatte zur Folge, dass eine Interaktion der Metallsalze mit der NH Gruppe nicht weiter möglich waren und auch starke Basen zur Aktivierung eingesetzt werden konnten.

Damit wurden unter anderem ein Ni(II) Borhydridkomplex  $[\text{Ni}(\text{PCP}^{\text{NMe}})(\eta^2\text{-BH}_4)]$  **VI.a** über zwei verschiedene Synthesewege hergestellt. Die erste Route war die direkte Umsetzung von  $[\text{Ni}(\text{PCP}^{\text{NMe-}i\text{Pr}})\text{Cl}]$  **VI** mit  $\text{NaBH}_4$  in THF/MeOH. Die zweite Synthese führte direkt über den Hydridkomplex  $[\text{Ni}(\text{PCP}^{\text{NMe}})\text{H}]$  **VI.b**, welcher durch die Reaktion von **VI** mit  $\text{LiAlH}_4$  entsteht. Wird **VI.b** mit  $\text{BH}_3 \cdot 3\text{THF}$  behandelt, entsteht daraus Komplex **VI.a**. In Gegenwart von TEA kommt es bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  innerhalb von 24 h zur Rückbildung von **VI.b** ausgehend von **VI.a**.<sup>13</sup>

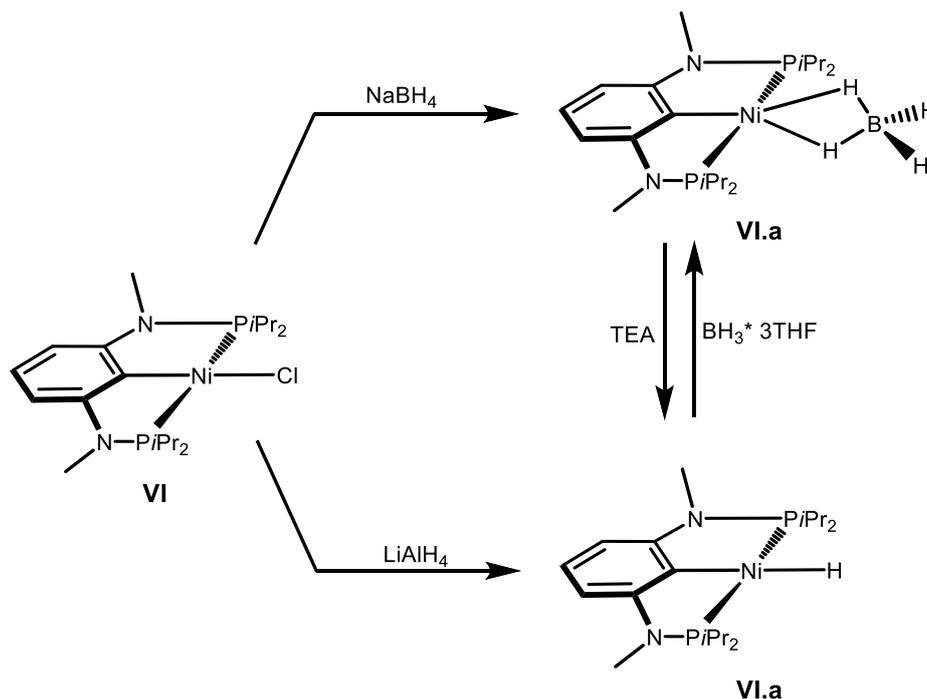


Abbildung 13: Reaktion von  $[\text{Ni}(\text{PCP}^{\text{NMe-}i\text{Pr}})\text{H}]$  und Borankomplex

Motiviert von den Arbeiten zu Nickel PCP Pincer Komplexen von *Guan et. al*<sup>39</sup> wurde **VI.a** und **VI.b** mit  $\text{CO}_2$  versetzt, in der Erwartung einer  $\text{CO}_2$  Reduktion. Tatsächlich kam es bei beiden Komplexen in Gegenwart von  $\text{CO}_2$  bei Raumtemperatur zur Bildung des Nickelformiatkomplexes **VI.c**.

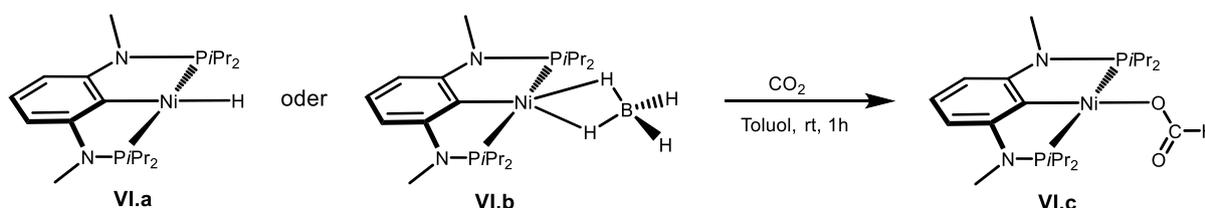


Abbildung 14:  $\text{CO}_2$  Reduktion mit PCP-Ni Hydriden

In der eigenen Gruppe wurde 2006 die Synthese von PCP Pincer Komplexen basierend auf ein 1,3-Diaminobenzol Grundgerüst beschrieben.

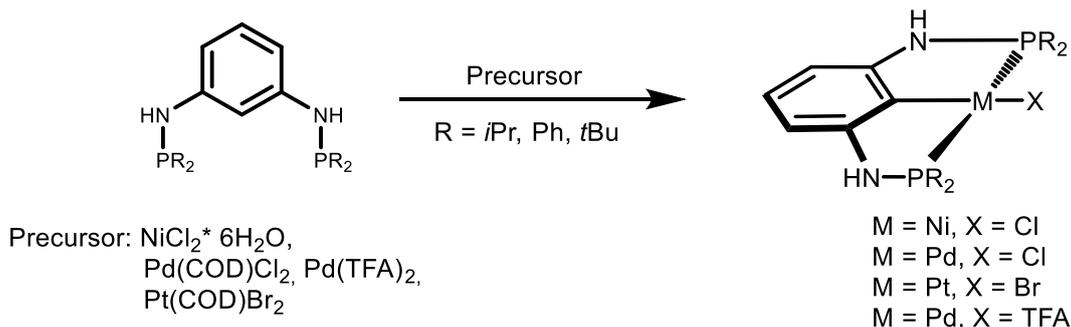


Abbildung 15: Umsetzung von  $\text{PCP}^{\text{NH-IPr}}$  mit verschiedenen Metallprecursoren

### 2.3.2 PCP Komplexe mit Rh und Co

1998 berichtete *Milstein* von Rh PCP Pincer Komplexen **VII** mit einer agostischen  $\text{C}_{\text{aryl}}$ -Bindung.<sup>40</sup> Mittels einer oxidativen Addition sollte ein Rh(III) Hydrid PCP Pincer Komplex entstehen. Im Falle von Komplex **VII** konnte die C-H Bindung nicht gebrochen werden, womit die Reaktion auf dieser Stufe stehen blieb.

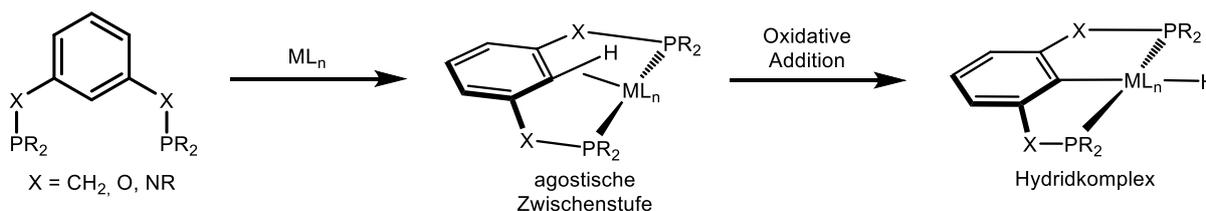


Abbildung 16: Mechanismus von Übergangsmetall PCP Pincer Komplexen

Milstein konnte durch Zusatz von CO Komplex **VII** zu dem gewollten Komplex **VII.b** überführen. Mittels DFT wurde der Übergangszustand **VII.a** postuliert. Durch die Erhöhung der Elektronendichte über CO als Co-Liganden, konnte somit die oxidative Addition erfolgen.

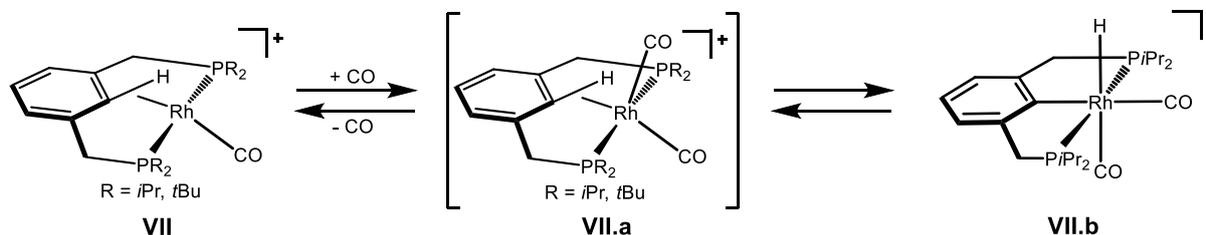


Abbildung 17: Hin- und Rückreaktion agostischen und komplexierten PCP-Rh

Im Laufe der Jahre wurden immer mehr PCP Pincer Komplexen mit einer agostischen C-H Bindung beschrieben.

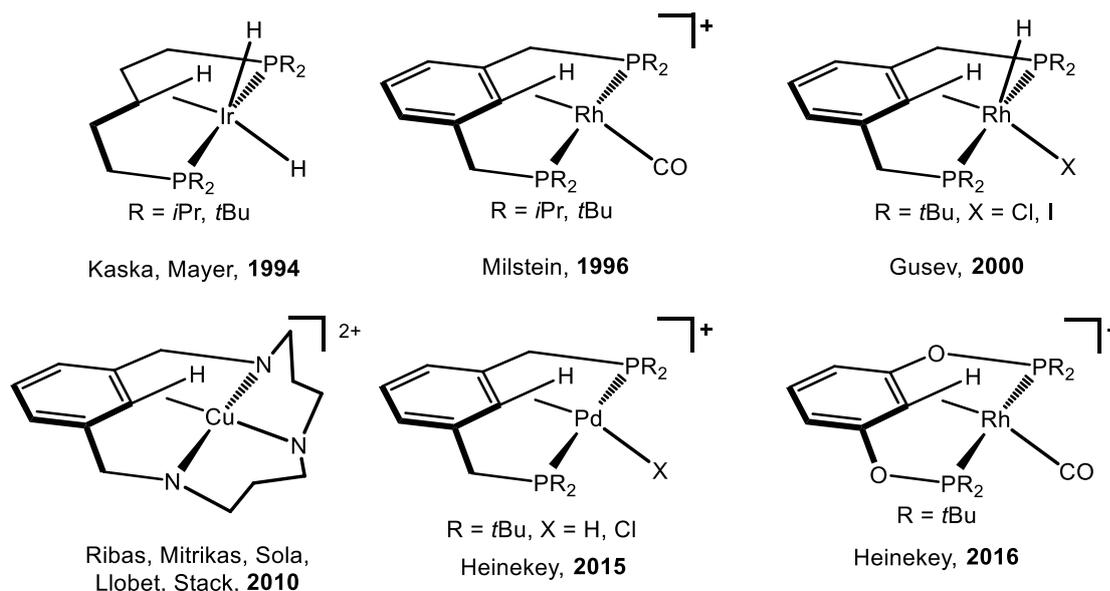


Abbildung 18: agostische Komplexe mit Edelmetallen

Der erste analog beschriebene PCP-Co Komplex wurde 2009 von *Li* als aliphatischer POCOP hergestellt.<sup>32</sup> Die Reaktion folgt dabei einer  $sp^3$  C-H Aktivierung über den Liganden induziert durch den elektronenreichen  $\text{Co}(\text{Me})(\text{PMe}_3)_4$  Precursor. Während der Reaktion kommt es zur Bildung von Methan und  $\text{PMe}_3$ .

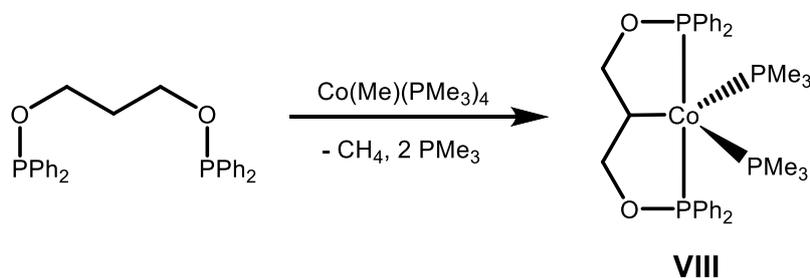


Abbildung 19: Synthese von  $[\text{Co}(\text{PCP}^{\text{O-Ph}})\text{PMe}_3]$

**VIII** bildet dabei mit Iodmethan in  $\text{Et}_2\text{O}$  über oxidative Addition aus  $\text{Co}^+$  den Komplex **VIII.a** als  $\text{Co}^{3+}$ .

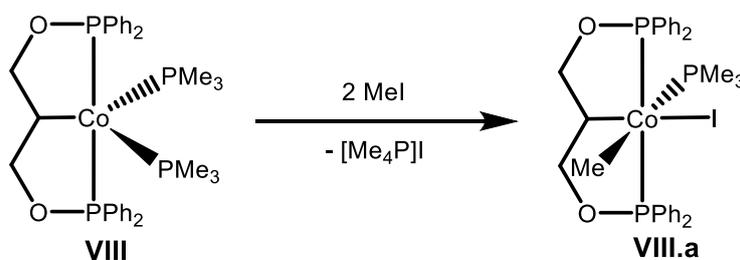


Abbildung 20: Synthese von  $[\text{Co}(\text{PCP}^{\text{O-Ph}})(\text{PMe}_3)_2\text{I}]$

Seit der Synthese des ersten Cobalt Komplexes stieg das Interesse für diese Metalle deutlich an.

*Pringle et al.* beschrieb die Synthese des Co(I) PC<sub>sp</sub><sup>2</sup>P Komplexes **IX** mittels Transmetallierung zwischen 1-Lithium-2,3-bis(diphenylphosphino)methyl)-benzol und CoCl(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. In Gegenwart von CO bildet **IX** den Dicarbonylkomplex **IX.a**.

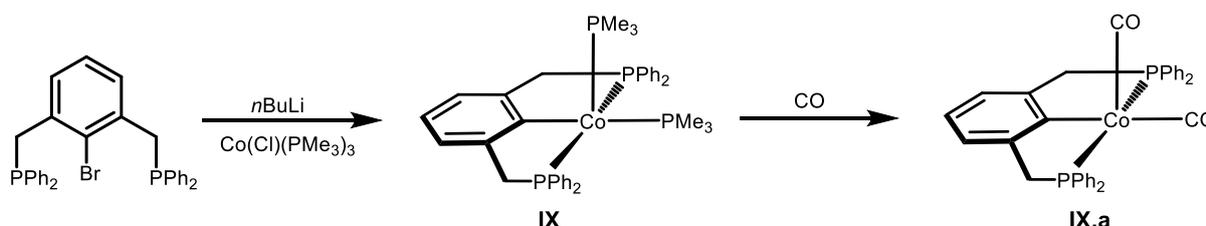


Abbildung 21: Synthese von [Co(PCP-Ph)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] und [Co(PCP-Ph)(CO)<sub>2</sub>]

Die Umsetzung von CoCl<sub>2</sub> mit dem auf 1,3-Diaminobenzol basierenden PCP Liganden in Gegenwart von *n*BuLi führt zur Bildung des quadratisch planaren low-spin [Co(PCP<sup>NMe-*i*Pr</sup>)Cl] **X**. Ausgehend von diesen wurden verschiedene Co(I), Co(II) und Co(III) PCP Komplexe synthetisiert und ihre Eigenschaften untersucht.<sup>11</sup>

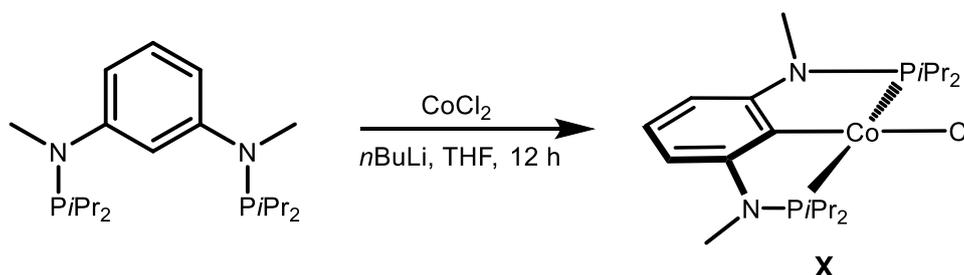


Abbildung 22: Synthese von [Co(PCP<sup>NMe-*i*Pr</sup>)Cl]

Komplex **X** reagiert direkt mit CO und Pyridin zu dem quadratisch pyramidalen [Co(PCP<sup>NMe-*i*Pr</sup>)(CO)Cl] **X.a** und [Co(PCP<sup>NMe-*i*Pr</sup>)(py)Cl] **X.b**. In Gegenwart von AgSbF<sub>6</sub> entsteht unter CO Atmosphäre aus Komplex **X** der kationische Dicarbonylkomplex [Co(PCP<sup>NMe-*i*Pr</sup>)(CO)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> **X.c**. Durch Reduktion von **X** mit KC<sub>8</sub> in Anwesenheit von CO wird der diamagnetischen Co(I) Komplex [Co(PCP<sup>NMe-*i*Pr</sup>)(CO)<sub>2</sub>] **X.d** gebildet. Mit CuCl<sub>2</sub> kommt es zur Oxidation zum paramagnetischen Co(III) Komplex **X.e**.<sup>11</sup>

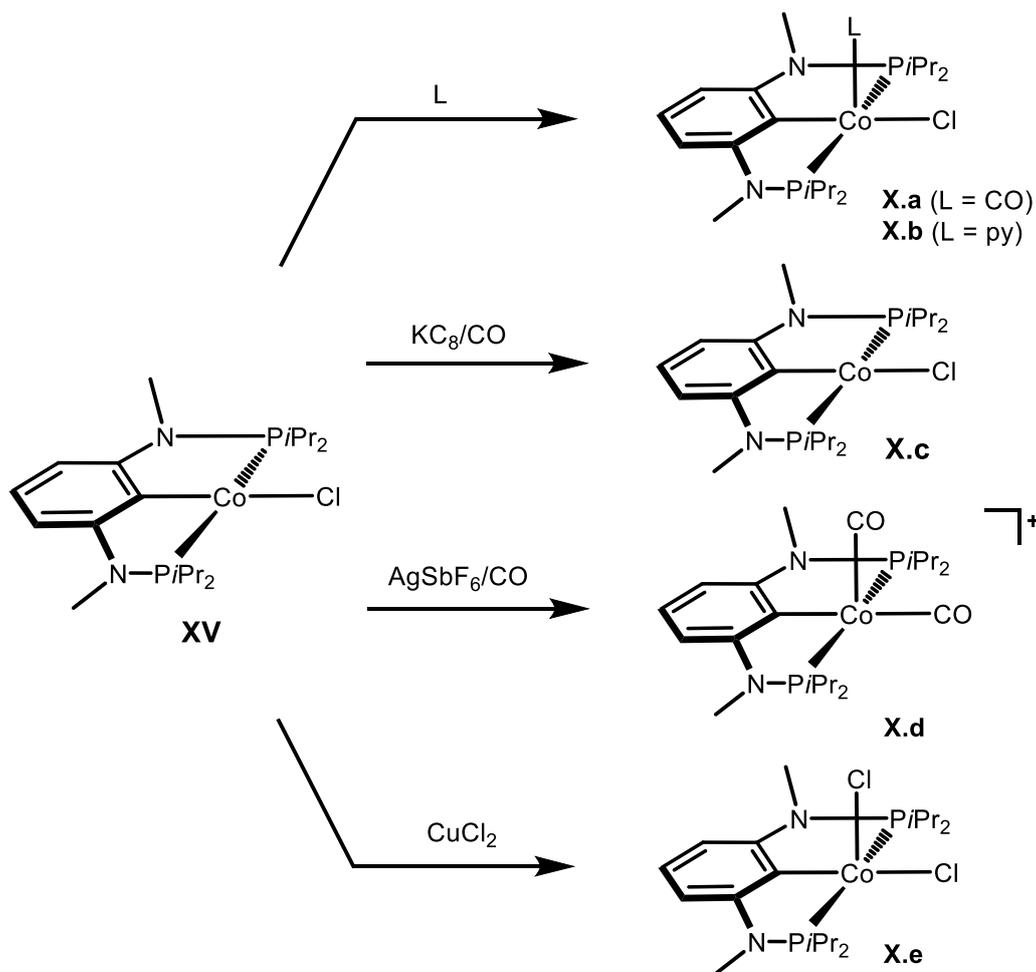


Abbildung 23: Reaktionen von [Co(PCPNMe-iPr)Cl]

Der erste Cobalt Borhydrid PCP Pincer Komplex wurde in unserer Arbeitsgruppe 2015 ausgehend von **X.f** synthetisiert.<sup>11</sup> Weitere Reaktionen konnten damit jedoch aufgrund der hohen Stabilität nicht durchgeführt werden.<sup>41</sup>

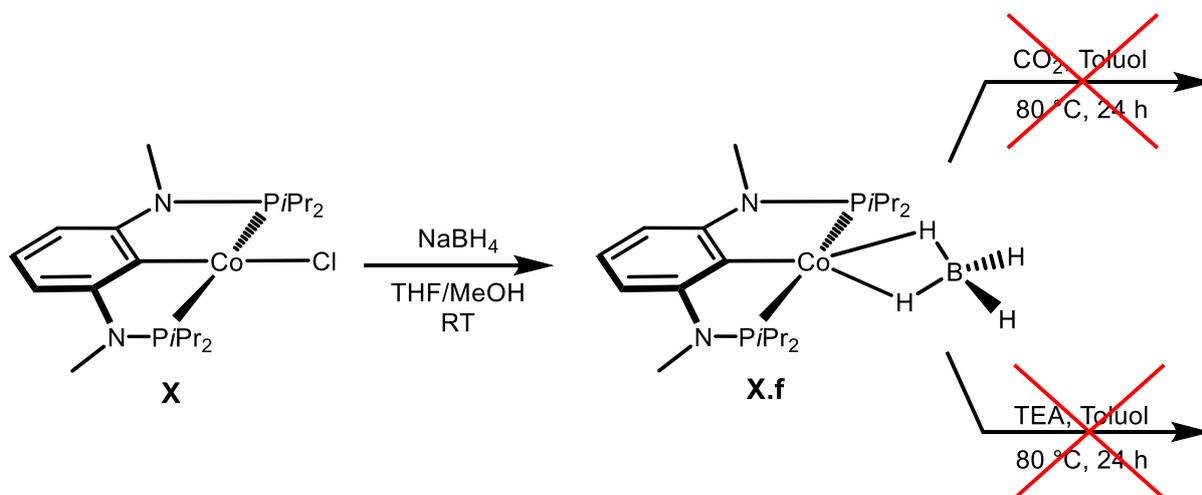


Abbildung 24: Umsetzung von [Co(PCPNMe-iPr)Cl]

### 2.3.2.1 Katalysen mit Co Pincer Komplexen

In Analogie zu diversen Reaktionen mit Ir ist es möglich mit einer idealen Kombination von Ligand und Co-Precursor annähernd idente katalytischen Eigenschaften zu erzielen.

Basierend auf der Arbeit von *Fryzuk et al.* wurde der Komplex  $[(\text{PNHP}^{\text{Cy}})\text{Co}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]$  erneut von *Hanson* und *Zhang* hergestellt und mit  $\text{H}[\text{BAr}^{\text{F}_4}] \cdot (\text{Et}_2\text{O})_2$  zu  $[(\text{PNHP}^{\text{Cy}})\text{Co}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]\text{BAr}^{\text{F}_4}$  **XI** umgesetzt. **XI** zeigte dabei eine hohe Reaktivität für die Hydrierung von Alkenen, Aldehyden, Ketonen und Iminen. <sup>42</sup>

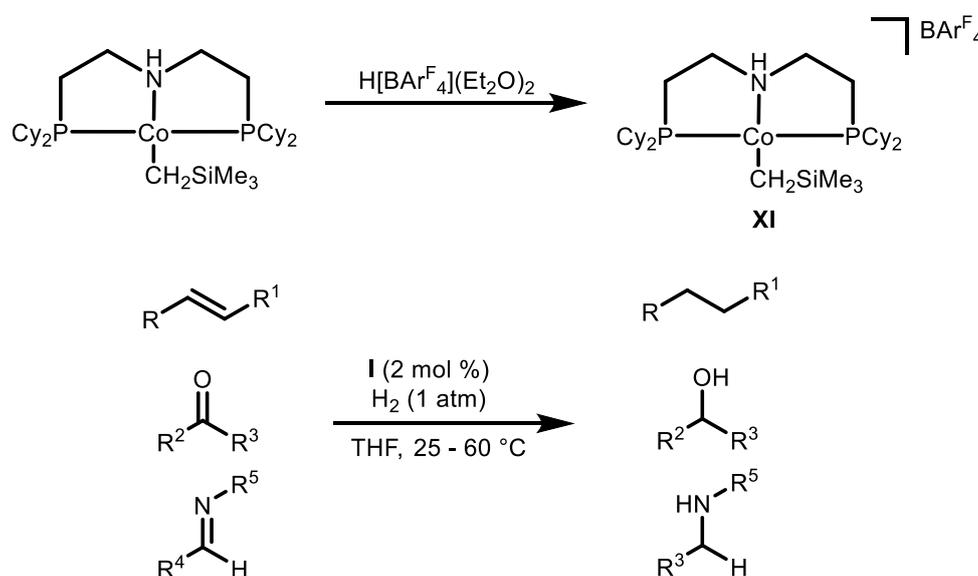


Abbildung 25: Hydrogenierungen mit  $[(\text{PNHP}^{\text{Cy}})\text{Co}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)]\text{BAr}^{\text{F}_4}$

Bereits ein Jahr später wurde die Akzeptorlose Dehydrogenierung von Alkoholen (i) und anschließender dehydrogenative Kupplung (ii) mit Aminen zu Iminen in Gegenwart des von ihnen entwickelten Komplexes **XI** beschrieben. <sup>43</sup>

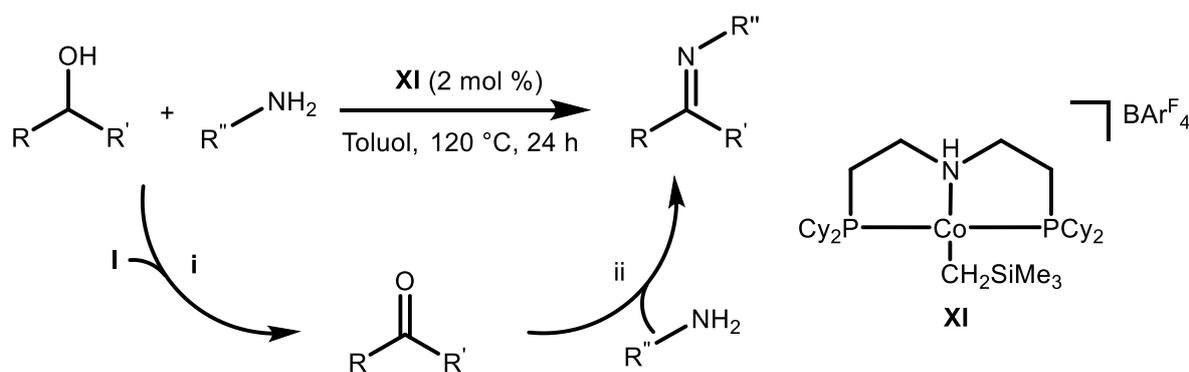


Abbildung 26: Akzeptorlose Aminierung

*Zhang*<sup>44</sup> und *Kempe*<sup>8</sup> beschrieben darauf die *N*-Alkylierung von Aminen mit Alkoholen in Gegenwart eines Cobalt PNP Pincer Komplexes. Diese Reaktion folgt dem Hydrogen Autotransfer Mechanismus und stellt eine elegante Methode zur Bildung von C-C und C-N Bindungen dar. *Zhang* konnte zeigen, dass Komplex **I** bei Zusatz eines MS (4 Å) eine Alkoholaminierung durchführt. Der basische Co-Ligand, mit CH<sub>2</sub>SMe<sub>3</sub>, von **XI** erlaubt den Ablauf der Reaktion ohne Anwesenheit einer Base. *Kempe* entwickelte ein Triazin basierendes System **XII** welches in Gegenwart von KO<sup>t</sup>Bu die Alkylierung von Aminen mit Alkohole unter milden Bedingungen katalysiert.<sup>8,44</sup>

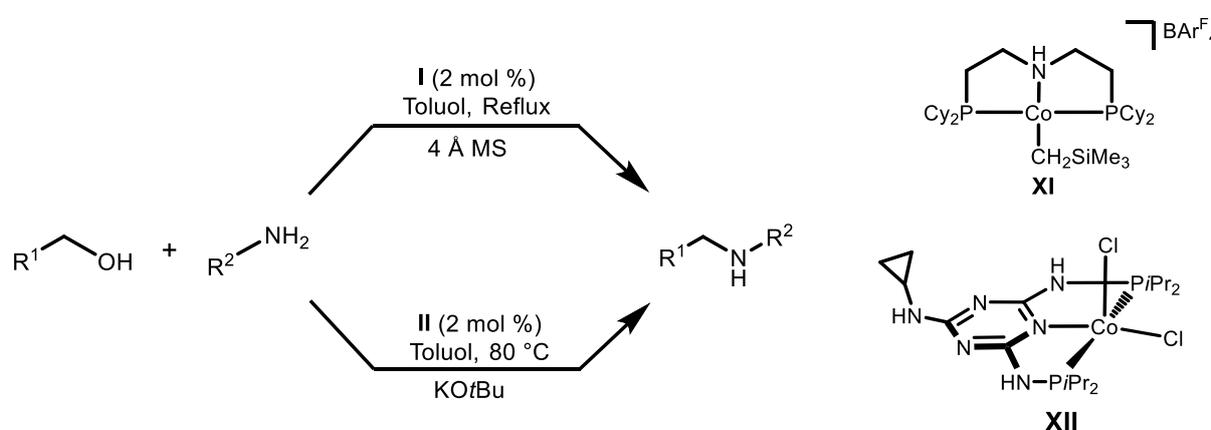


Abbildung 27: Alkoholaminierung

Basierend auf den guten Ergebnissen von *Zhang* und *Kempe* wurden die in dieser Arbeit hergestellten PCP-Co Komplexe von *Mastalir* getestet. Im Vergleich zu PNP Pincer Komplexen ist die Elektronendichte bei PCP Liganden am Metallzentrum aufgrund der  $\sigma$  M-C Bindung größer, einhergehend mit einer höheren katalytischen Aktivität.<sup>45</sup>

### 2.3.3 PCP Komplexe mit Ru und Fe

*Bredford* berichtete 2008 von der Synthese des ersten Ruthenium PCP **XIII**. Dieser wurde durch umsetzen von PCP<sup>O</sup>-*i*Pr Liganden mit [RuHCl(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] in Toluol erhalten. Ein erwärmen des Komplexes in Toluol führt zu der Abspaltung eines CO.<sup>46</sup>

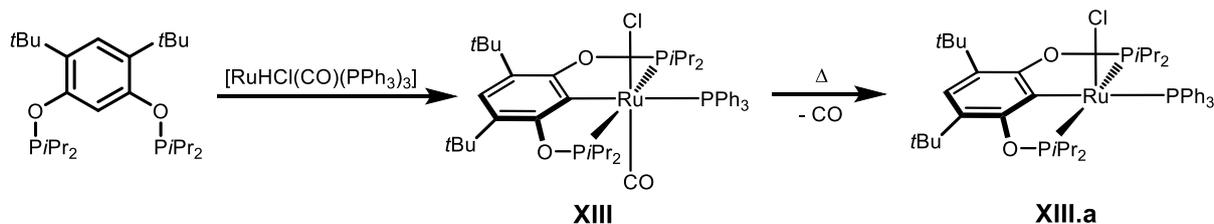


Abbildung 28: Synthese von Ru-PCP Komplex

Ein interessanter PCP Ligandentyp wurde von *Gelman* auf einem Anthracen basierenden Liganden **1** hergestellt. Dieser kann durch umsetzen von  $\text{Ru}_2\text{Cl}_4(\text{CO})_6$  in Chloroform zum Ru PCP Pincerkomplex **XIV** umgesetzt werden.<sup>47</sup>

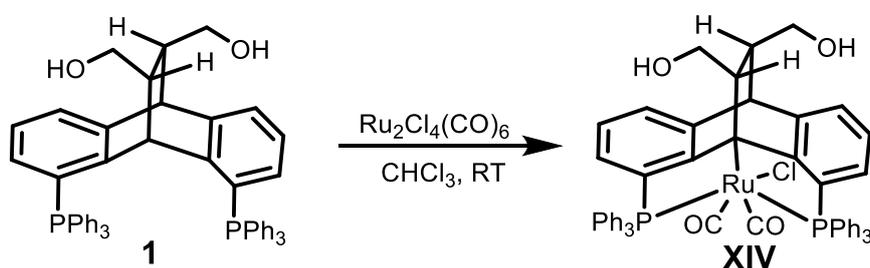
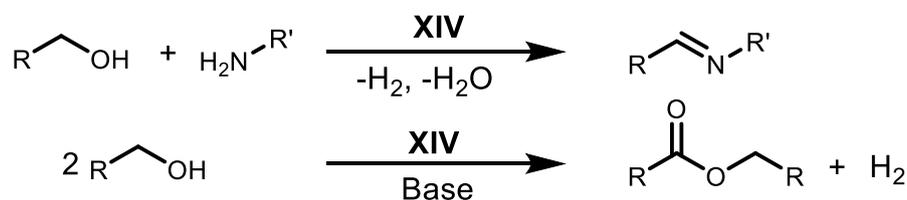


Abbildung 29: Synthese des Ru-PCP Komplexes

Komplex **XIV** ist in der Lage Alkohole zu Estern oder in Gegenwart von Aminen zu Iminen mittels Akzeptorlose Dehydrogenierung zu oxidieren.



Das interessante an dem verwendeten Komplex **XIV** ist, dass dieser durch seine spezielle dreidimensionale Anordnung über intramolekulare Interaktionen zwischen Metallzentrum und dem Seitenarm des Liganden chemische Bindungen aktivieren oder bilden kann.

Der erste Eisen PCP Komplex wurde von *Li* beschrieben. Der Ligand  $(\text{Ph}_2\text{POCH}_2)_2\text{CH}_2$  wird in Diethylether mit  $\text{Fe}(\text{Me})_2(\text{PMe}_3)_4$  zum Eisen(II)Hydridkomplex **XV** umgesetzt.<sup>32</sup>

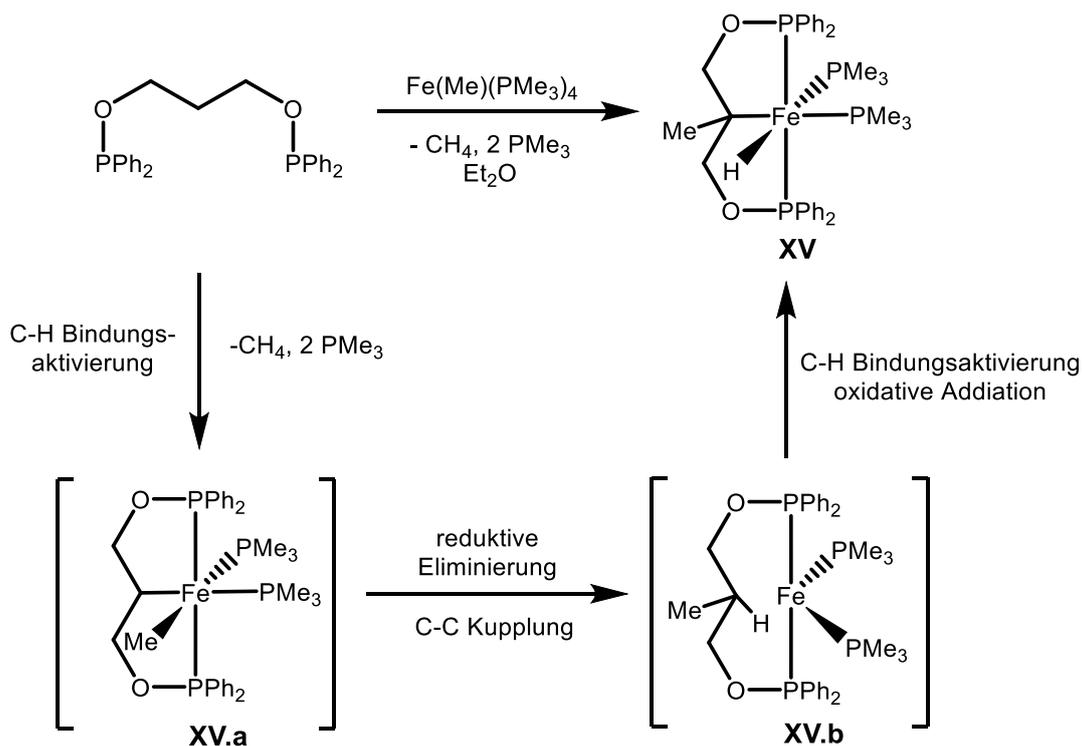


Abbildung 30: Synthese von  $[\text{Fe}(\text{PCP}^{\text{O}}\text{-Ph})(\text{PMe}_3)_2\text{H}]$

Analog zum Cobaltkomplex **VIII** startet die Reaktion vermutlich mit einer Prekoordination des Eisens. Jedoch kommt es wahrscheinlich nach der ersten C-H Bindungsaktivierung durch eine C-C Kupplung und folgenden reduktiven Eliminierung des Eisens zur Bildung von der Übergangsstufe **XV.b**, mit einem neuem Ligandengerüst. Der Komplex **XV** entsteht schlussendlich durch eine zweite C-H Aktivierung von **XV.b**.

Bei den Eisenkomplexe werden  $\text{Fe}(0)$  und  $\text{Fe}(\text{II})$  Precursor, wie  $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$ ,  $\text{Fe}(\text{PMe}_2\text{Ph})_4$  und  $\text{Fe}(\text{Me})_2(\text{PMe}_3)_4$ , verwendet. Erwähnenswert ist, dass fast alle Eisen PCP Komplexe oktaedrische low-spin  $d^6$  Komplexe sind.

Basierend auf den Arbeiten von *Li* beschrieb *Guan*<sup>48</sup> die Synthese eines Eisen(II)hydridkomplex ausgehend von Resorcin-bis(phosphinite) PCP Pincer Liganden mit dem  $\text{Fe}(0)$  Precursor  $\text{Fe}(\text{PMe}_3)_4$ . In Gegenwart von CO bildet der Komplex **XVI** den kinetischen monosubstituierten *trans* CO Komplex **XVI.a**.

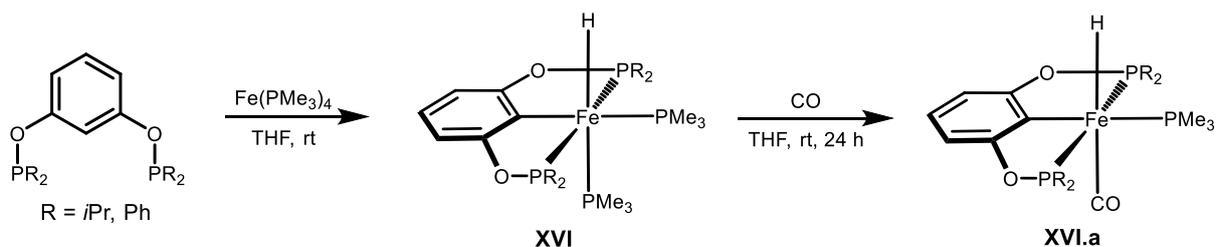


Abbildung 31:  $[\text{Fe}(\text{PCP}^{\text{O-R}})(\text{PMe}_3)_2\text{H}]$  und  $[\text{Fe}(\text{PCP}^{\text{O-R}})(\text{PMe}_3)(\text{H})(\text{CO})]$

Eisen PCP Pincer Komplexe sind in der Lage in Gegenwart von  $(\text{EtO})_3\text{SiH}$  Ketone zu reduzieren. Von allen Komplexe zeigte dabei der  $[\text{Fe}(\text{PCP}^{\text{O-}i\text{Pr}})(\text{PMe}_3)_2\text{H}]$  **XVI** die höchste Reaktivität hat.

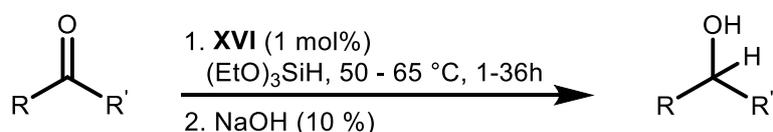


Abbildung 32: Reduktion von Ketonen mittels PCP Fe

### 2.3.4 PCP Komplexe der Gruppe 6 Metalle (Cr, Mo, W)

PCP Pincer Komplexe mit Metallen der Gruppe 6 sind kaum erforscht. Die Gruppe von *R. Schrock* publizierte als erstes einen  $[\text{Mo}(\text{PCP}^{\text{O-}t\text{Bu}})_2\text{I}]_2$  **XVII** Komplex ausgehend von 1-Iodo-2,6- $[\text{OP}(t\text{Bu})_2]_2\text{C}_6\text{H}_6$  und  $\text{MoI}_3(\text{THF})_3$ .<sup>34</sup>

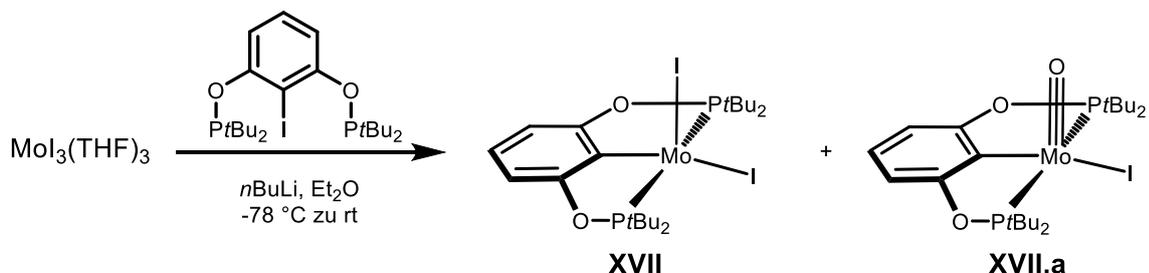


Abbildung 33: Synthese von  $[\text{Mo}(\text{PCP}^{\text{O-}t\text{Bu}})_2\text{I}]_2$

Bei der Reaktion kommt es jedoch zur Bildung eines diamagnetischen Nebenprodukts. Es wird angenommen, dass es sich bei diesem um den Mo(IV) oxo Komplex **XVII.a** handelt. Die Reduktion von **XVII** (kontaminiert mit **XVII.a**) führt zur Bildung des anionischen Mo(IV)  $[\text{Mo}(\text{PC}_{\text{sp}^2\text{P}})(\text{N})(\text{I})]^-$  **XVII.b**. Die Protonierung von **XVII.b** mit  $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{BAR}'_4]$  liefert vermutlich den diamagnetischen Komplex **XVII.c**. Diese Annahme basiert rein auf NMR Daten, welche eine Protononenaddition an der Mo-P Bindung zeigten.<sup>34</sup>

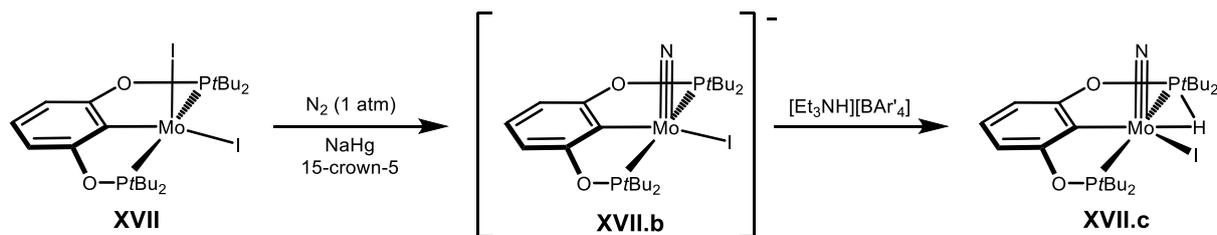


Abbildung 34: Reduzierung von  $[Mo(PCP^{O-tBu})_2]$

In Folge wurde von *S. Aguiar* mittels Solvothermalreaktionen die ersten agostischen Cr und Mo PCP sowie ein W PCP Hydrid hergestellt.<sup>35</sup>

Ausgehend von  $M(CO)_6$  und PCP Ligand werden beide Komponenten in MeCN auf 150 °C erhitzt. Im Fall von Chrom und Molybdän wurden die agostische Komplexe  $[Cr(\kappa^3P,CH,P-P(CH)P^{NMe-tPr})(CO)_3]$  XVIII und  $[Mo(\kappa^3P,CH,P-P(CH)P^{NMe-tPr})(CO)_3]$  XIX mit einer  $\eta^2-C_{aryl-H}$  Bindung erhalten. Mit Wolfram kam es zum erwarteten siebenfach koordinierten Hydridkomplex  $[W(\kappa^3P,C,P-PCP^{NMe-tPr})(CO)_3H]$  XX.

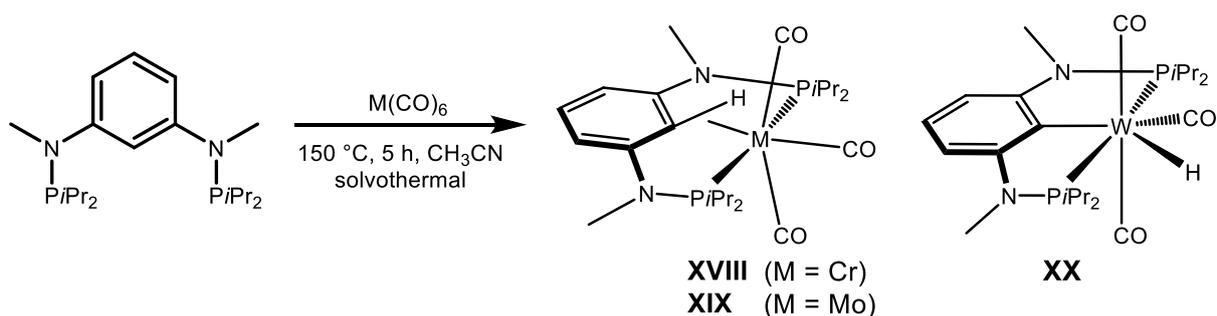


Abbildung 35:  $[M(\kappa^3P,CH,P-P(CH)P^{NMe-tPr})(CO)_3]$  und  $[W(\kappa^3P,C,P-PCP^{NMe-tPr})(CO)_3H]$

Die Komplexe XVIII und XIX sind, neben den von *Kirchner* veröffentlichten Co(I) Pincerkomplex XXI<sup>12</sup>, die einzigen bekannten Pincer Komplexe mit unedlen Metallen welche eine  $\eta^2-C_{aryl-H}$  agostische Arylbindung tragen. Die Protonierung von XXI führt zum agostischen Cobaltkomplex XXI.a. Die Zugabe einer schwachen Base, wie TEA oder Pyridin, bewirkt die Rückbildung zum PCP Komplex XXI.<sup>12</sup> Eine Aktivierung mittels starker Basen (*n*BuLi, NaH und KO*t*Bu) führte bei Cr und Mo XVII und XVIII zur Zersetzung der Komplexe.<sup>35</sup>

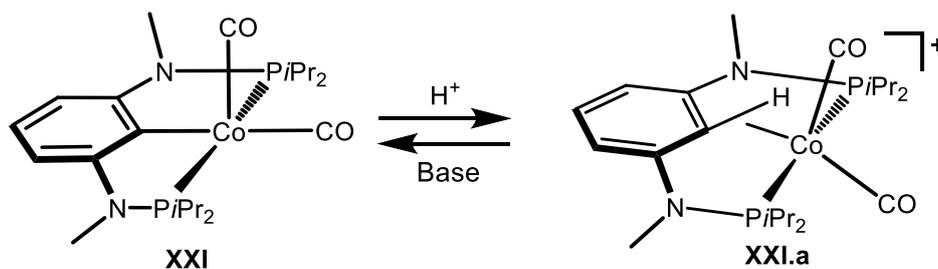


Abbildung 36: Agostisches/Aryl Hydrid Gleichgewicht von XXI und XXI.a

## 2.4 Komplexierungsmethoden von PCP Liganden

Das Hauptproblem für die Bildung eines PCP Komplexes ist die Formierung der  $\sigma$  M-C Bindung. Damit es zur C-Metall Bindung kommt muss die sehr stabile C-H Bindung des *ipso*-Kohlenstoffs gebrochen werden. Dies kann durch eine Deprotonierung mit einer starken Base oder einer C-H Aktivierung durch das Metall selbst erfolgen.

### 2.4.1 Direkte C-H Aktivierung

Eine der gängigsten Methoden für die Knüpfung der  $\sigma$  M-C Bindung ist die direkte C-H Aktivierung. Der Erfolg dieser Methode ist einerseits abhängig von den elektronischen Eigenschaften und der Sperrigkeit der Elektronendonoren, andererseits vom eingesetzten Metallprecursor. Die Erhöhung von Druck und Temperatur kann die C-H Aktivierung fördern und somit die Bildung der  $\sigma$  M-C Bindung ermöglichen. Die eingesetzten Metalle liegen in höheren Oxidationsstufen vor, z.B. Pd(II) als PdCl<sub>2</sub>, Pt(II) als Pt(COD)Br<sub>2</sub> oder Ru(III) als RuCl<sub>3</sub> und ändern diese während der Reaktion nicht. In der Literatur sind primär Beispiele mit edlen Metallen ab der zweiten Übergangsreihe wie Ru, Rh, Pd, Ir oder Pt bekannt. Ni ist das einzige Metall der ersten Übergangsreihe, bei dem eine direkte C-H Aktivierung bekannt ist.<sup>9,38</sup>

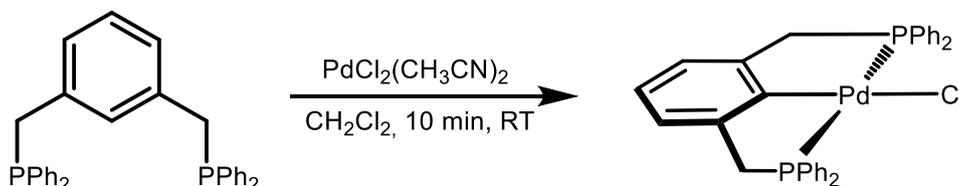


Abbildung 37: Einfluss der Elektronendonoren auf die direkte CH-Aktivierung

Der sperrige PCP-*t*Bu Ligand wurde direkt mit den verschiedenen Metallprecursor bei hohen Temperaturen innerhalb von 24 h umgesetzt. Venanzi tauschte die

elektronenschiebende sperrige *t*Bu – Gruppe am Phosphin gegen die leicht elektronenziehende Phenylgruppe welche deutlich schneller reagierte.<sup>49</sup>

1998 berichtete *van Koten* von der Umsetzung eines NCN Pincer Liganden mit verschiedenen Metallen der Platingruppe. Anstatt eines gewünschten NCN Pincer Komplexes wurden binukleare Komplexe erhalten, was auf die schlechteren koordinierenden Eigenschaften des Stickstoffes zurückzuführen ist.<sup>50</sup>

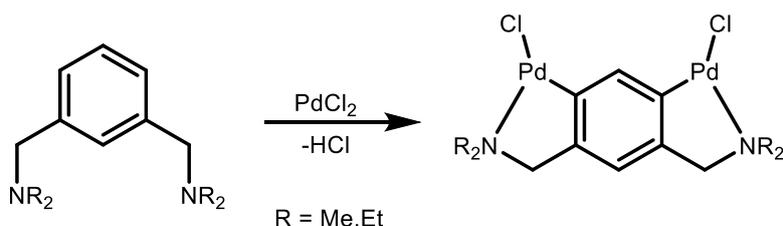


Abbildung 38: Reaktion von NCN Pincerligand mit PdCl<sub>2</sub>

Basierend auf den Arbeiten von *Valk et al.* nutzte *van Koten* -SiMe<sub>3</sub> als Abgangsgruppe welche zum gewünschten Produkt führte.<sup>51</sup>

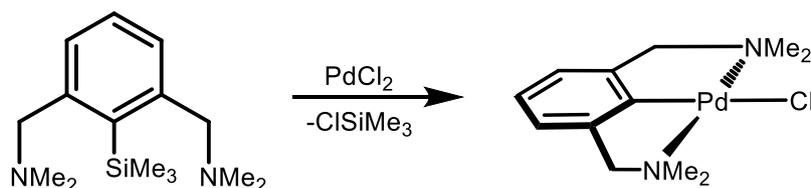


Abbildung 39: Einfluss der Gruppe am *ipso* Kohlenstoff

Innerhalb der eigenen Gruppe wurde 2006 ein -Cl Substituierter PCP-System hergestellt, welches direkt zum PCP-Pd<sup>2+</sup> Komplex führte.<sup>9</sup> Jedoch ist dieser aufgrund der NH-Linker und der Esterfunktionalität für andere Metalle und Anwendungen nicht nutzbar.

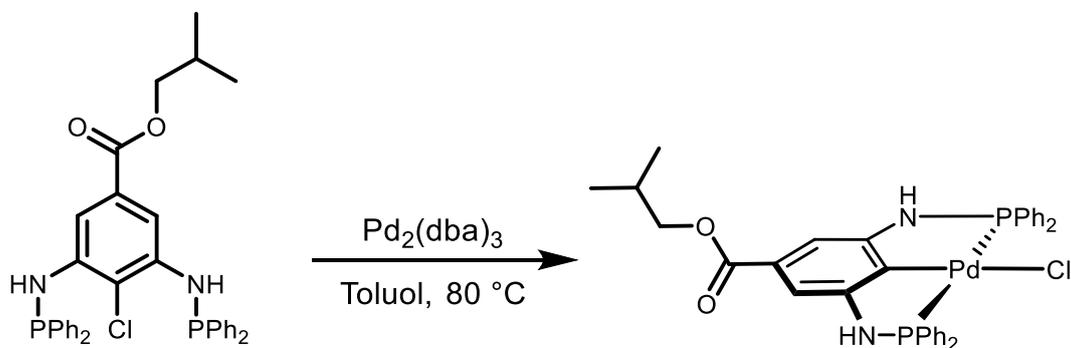


Abbildung 40: Beispiel für substituierten *ipso* Kohlenstoff

## 2.4.2 Oxidative Addition

Unter der oxidativen Addition versteht man eine C-H Aktivierung gefolgt von einer Oxidation unter Bildung eines Metallhydridkomplexes und der Erhöhung der Oxidationsstufe des Metalls um zwei Einheiten. Die oxidative Addition tritt generell bei späten Übergangsmetallen in einer niedrigen Oxidationsstufe auf.<sup>15,52,53</sup> Die Reaktion läuft dabei über eine agostische Zwischenstufe ab.



Abbildung 41: Allgemeiner Mechanismus der oxidativen Addition

Als eine agostische C-H-M Wechselwirkung, werden schwache Interaktionen zwischen einem elektrophilen Metallzentrum und dem bindenden Elektronenpaar einer  $\sigma$ -C-H Bindung bezeichnet. Hierbei handelt es sich um eine Dreizentren-Zweielektronen-Bindung, die als  $\sigma$ -Komplex mit einer C-H Bindung bezeichnet werden kann.<sup>52,54</sup> In bestimmten Fällen kann dieses Intermediat, aufgrund des günstigen Energieniveaus, auf dieser Stufe stehen bleiben.

Die Erhöhung des Druckes und der Temperatur kann hier ebenfalls die Bildung des Komplexes fördern. Diese Solvothermalreaktionen finden in einem verschlossenen Gefäß unter erhöhter Temperatur statt. Die Wahl des richtigen Lösungsmittels spielt hierbei eine wesentliche Rolle. Je nach Anwendung sollte es koordinierende oder nicht koordinierende Eigenschaften besitzen als auch einen passenden Dampfdruck. Gegenüber Reaktionen in einem offenen System, sind Solvothermalreaktionen deutlich schneller und effizienter. Für die direkte Umsetzung mit  $\text{M}(\text{CO})_6$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) ist diese Methode, aufgrund der Sublimation und Stabilität der Metallprecursor, sehr gut geeignet.<sup>55,56</sup> Die Arbeit von *Mastalir* zur Umsetzung von PNP Pincer Liganden mit  $\text{M}(\text{CO})_6$  lieferten die Grundlage für die Umsetzung des Metallprecursors mit PCP Systeme.<sup>57</sup> In der Arbeit von *Aguir* stellte sich heraus, dass die aktivierte Form der  $\text{M}(\text{CO})_6$  Salze  $((\text{CH}_3\text{CN})_3\text{M}(\text{CO})_3)$ , welche während der Solvothermalreaktion gebildet wird, ausreicht um einen PCP Pincerkomplex zu bilden.<sup>35</sup>

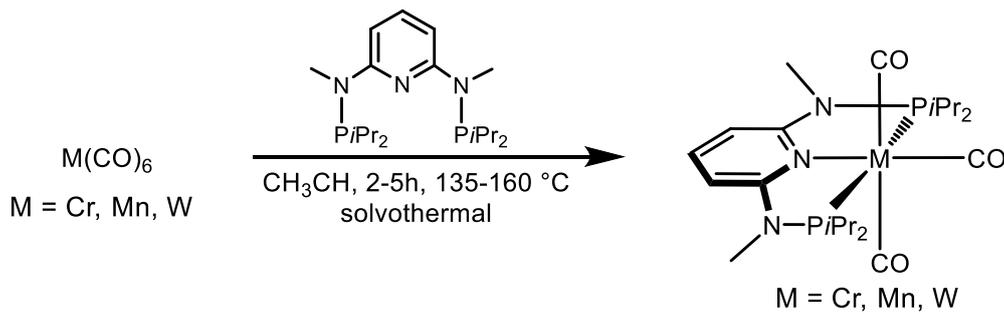


Abbildung 42: Beispiel für die Anwendung der Solvothermalreaktion

### 2.4.3 Transmetallierung

PCP Liganden können mit starken Basen wie,  $nBuLi$ ,  $KOtBu$ ,  $KHMDS$  oder  $NaH$ , deprotoniert werden und anschließend mit einem Metallsalz umgesetzt werden. Die Wahl der richtigen Parameter und Reaktionsbedingungen ist hier ein wesentliches Kriterium.<sup>58</sup>

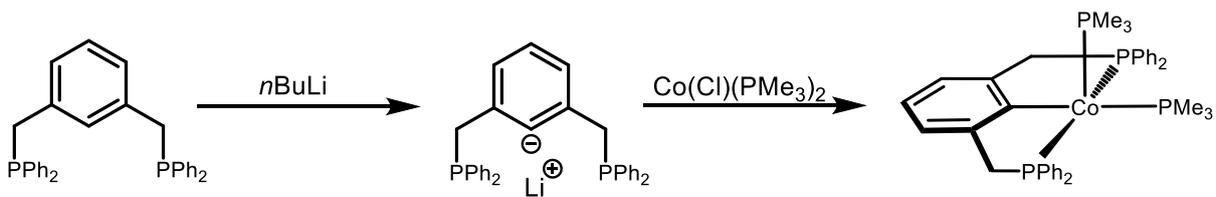


Abbildung 43: Transmetallierung von PCP

Die Anwendung dieser Methode setzt die Deprotonierung an der richtigen Stelle des Liganden voraus. Diese ist anhängig von der Azidität der C-H Bindungen und dirigierenden Gruppen (*Directed Metalation Groups*, DMG) am System. Falls eine DGM vorhanden ist, kann es bei einer Lithierung zu einem *ortho*-Effekt kommen und somit zu einer Deprotonierung an einer falschen Stelle.

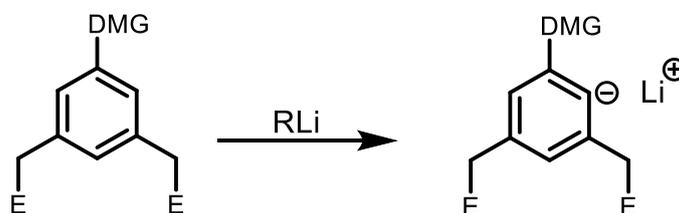
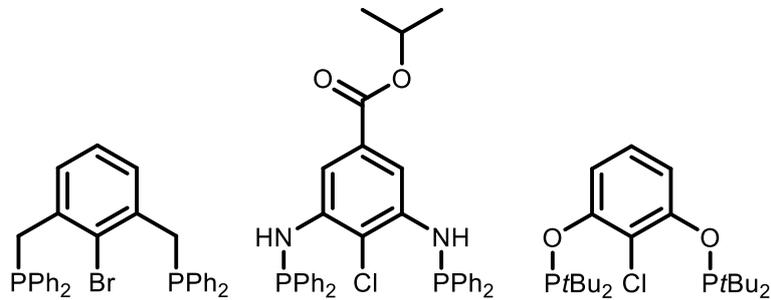


Abbildung 44: Einfluss der DMG

Zu den DMGs zählen polare Gruppen welche  $Li^+$  leicht stabilisieren können, wie zum Beispiel  $NR_3$ , Ether, Pyridine und Pyrimidine.

Das Ersetzen des Wasserstoffs am *ipso* Kohlenstoff durch ein Halogenid oder Pseudohalogenid (Cl, Br, OTf, OTs, etc.) kann die Bildung eines Ligandensalzes begünstigen.



Generell ermöglicht die Verwendung aktivierter Systeme ideale Bedingungen für oxidative Addition oder gerichtete Transmetallierungen. Praktisch ist es jedoch schwierig geeignete Liganden in einer 1,2,3- Benzol Substitution zu erhalten.

### 3 Experimentelles

#### 3.1 Ligandensynthese

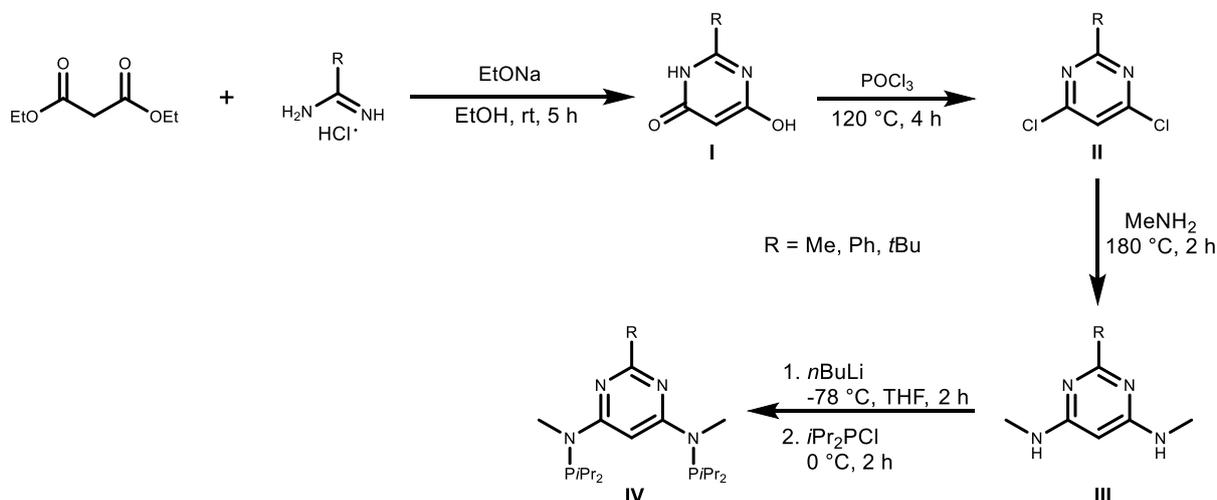
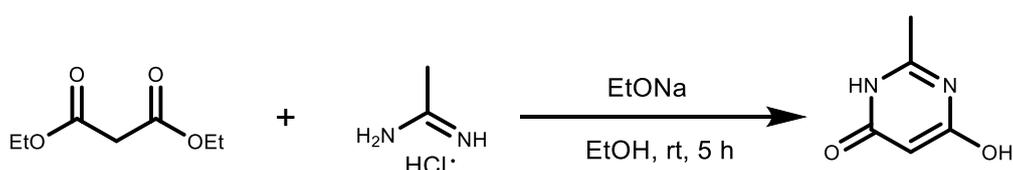


Abbildung 45: Pyrimidinsynthese

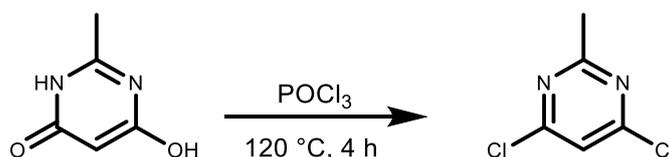
2-R-4,6-Dichloropyrimidin **II** wurde in Anlehnung zu der Arbeit von *J. Farad* hergestellt.<sup>59,60,61</sup> Die Synthese startet mit einer Kondensation zwischen Diethylmalonat und Amidin in einer Natriummethanolatlösung zum jeweiligen 6-Hydroxy-2-R-4(3H)-pyrimidinon **I**. Im zweiten Schritt wird **I** in Gegenwart von POCl<sub>3</sub> zum gewünschten Dichlorid **III** überführt. Die Umsetzung zum gewünschten 2-R-*N,N'*-Dimethyl-4,6-diaminopyrimidin erfolgt nach dem entwickelten Verfahren von *M. Mastalir* mittels Mikrowellenunterstützte Reaktionen.<sup>62</sup> **III** wird in Gegenwart von wässriger MeNH<sub>2</sub>-Lsg. bei 180 °C ausgehend von **II** hergestellt. In Analogie zum Standard PCP<sup>NMe-*i*Pr</sup> Benzolsystem erfolgt die Phosphorylierung durch direkte Doppeldeprotonierung mit *n*BuLi und dem jeweiligen Dialkyl- oder Diarylphosphinchloriden in THF bei Raumtemperatur. Im Gegensatz zum 2,6-Diaminopyridinsystem kann **III** aufgrund des zweiten *N* im Ring direkt zum PCP-Pyrim<sup>R,NMe</sup> **IV** phosphoryliert werden.

#### 6-Hydroxy-2-methyl-4(3H)-pyrimidinon (I.a)



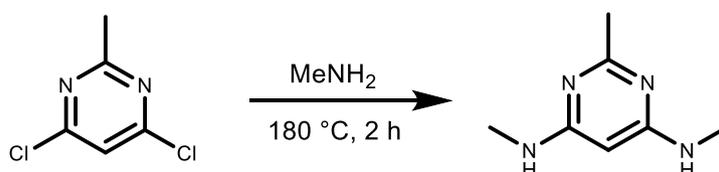
Natrium (19.60 g, 852 mmol, 3.3 eq) wurde in EtOH<sub>abs.</sub> über Nacht gelöst und anschließend mit Acetamidin hydrochlorid (27.60 g, 292 mmol, 1.1 eq) und Malonsäurediethylester (41.20 g, 257 mmol) versetzt. Nach 3 h auf Rückfluss (Ölbadtemperatur ca. 110 °C) wurde die weiße voluminöse Suspension unter Eisbadkühlung mit HCl (37 %, 15 mL) auf einen pH-Wert von 2 gebracht, abfiltriert, mit kaltem Wasser (3 x 150 mL) gewaschen und getrocknet. Es wurde ein weißer Feststoff ohne weitere Aufarbeitung mit einer Ausbeute von 52 g (54 %) erhalten. <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, δ, DMSO-d<sub>6</sub>, 20 °C): 4.93 (s, 1H, PymH<sup>5</sup>), 3.32 (bs, 2H, OH), 2.21 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

#### 4,6-Dichloro-2-methylpyrimidin (II.a)



6-Hydroxy-2-methyl-4(3H)-pyrimidinone **I.a** (59.2 g, 470 mmol) wurde mit POCl<sub>3</sub> (400 mL, 4226 mmol, 9 eq) versetzt und anschließend für 5 h auf Rückfluss erhitzt (Ölbadtemperatur: 120 °C). Die gelbe Suspension wurde anschließend auf Eis gegossen (pH: ca. 7). Der entstandene weiße Feststoff, wurde abfiltriert und mit kaltem H<sub>2</sub>O (3 x 50 mL) nachgewaschen. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet und als weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 45.51 g (60 %) erhalten. <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, δ, DMSO-d<sub>6</sub>, 20 °C): 7.82 (s, 1H, PymH<sup>5</sup>), 2.59 (s, 3H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (δ, 250 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 20 °C): 169.1 (Pym<sup>4,6</sup>), 160.9 (Pym<sup>2</sup>), 118.7 (PymH<sup>5</sup>), 25.1 (CH<sub>3</sub>).

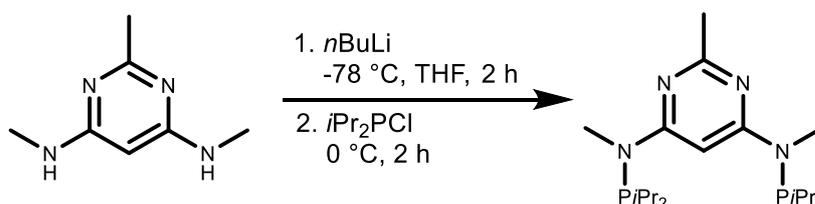
#### N<sup>4</sup>,N<sup>6</sup>,2-Trimethylpyrimidin-4,6-diamin (III.a)



In einem 20 mL Mikrowellen-Vial wurde 4,6-Dichloro-2-methylpyrimidin **II.a** (6.10 g, 37.4 mmol) vorgelegt, mit MeNH<sub>2</sub> (40 % wässrig, 12 mL) versetzt und für 5 h auf 180 °C in der Mikrowelle erhitzt. Der weiße Feststoff wurde mit 2 N NaOH auf einen pH von 9 eingestellt, mit kaltem H<sub>2</sub>O (5 x 15 mL) nachgewaschen und anschließend

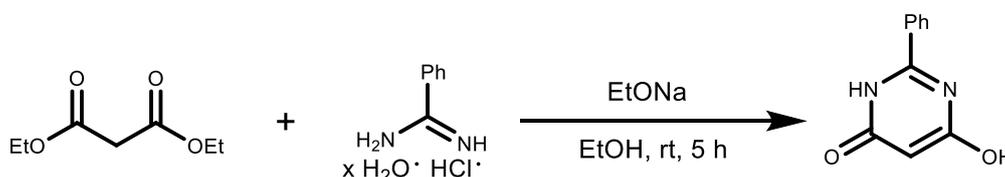
getrocknet. Es wurde eine Ausbeute von 4.35 (67 %) erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (250 MHz,  $\delta$ , DMSO- $d_6$ , 20 °C): 4.98 (s, 1H PymH $^5$ ), 2.56 (s, 6H, NCH $_3$ ), 2.09 (s, 3H, CCH $_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (63 MHz,  $\delta$ , DMSO- $d_6$ , 20 °C): 164.9 (Pym $^2$ ), 163.7 (Pym $^{4,6}$ ), 76.5 (Pym $^5$ ), 28.1 (NCH $_3$ ), 25.7 (CH $_3$ ). ESI-MS:  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , found 215.1. C $_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4$  requires 214.1, MS-MS: 95.4.

### ***N* $^4$ ,*N* $^6$ -Bis(diisopropylphophaneyl)-*N* $^4$ ,*N* $^6$ ,2-trimethylpyrimidin-4,6-diamin (IV.a)**



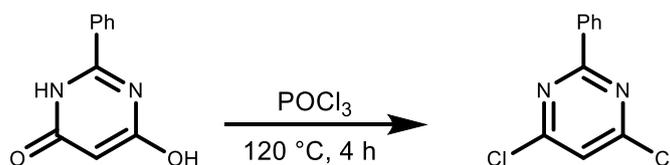
In einem 50 mL Dreihalsrundkolben wurde *N* $^4$ ,*N* $^6$ ,2-Trimethylpyrimidin-4,6-diamin **III.a** (1.00 g, 6.6 mmol) vorgelegt, unter Ar-Atmosphäre mit THF $_{\text{abs}}$ . (20 mL) versetzt und auf -78 °C gekühlt. Anschließend wurde *n*BuLi (2.5 M, 5.51 mL, 2.1 eq) innerhalb von 10 min zugesetzt, wobei sich die Suspension gelb färbte. Nach 10 min rühren bei -78 °C wurde das Reaktionsgemisch für 3 h bei RT gerührt und anschließend mit *i*Pr $_2$ PCl (2.09 mL, 13.8 mmol, 2.1 eq) bei 0 °C versetzt. Nach 2 h bei RT wurde das Reaktionsgemisch mit *n*-Pentan. (7 mL) versetzt, über Celite filtriert und mit *n*-Pentan $_{\text{abs}}$ . (2 x 15 mL) nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und ein brauner Feststoff erhalten, welcher in MeCN $_{\text{abs}}$ . (8 mL) umkristallisiert und im Vakuum getrocknet wurde. Es wurde ein weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 1.75 g (69 %) erhalten.  $^1\text{H}$ -NMR (250 MHz,  $\delta$ , CDCl $_3$ , 20 °C): 6.91 (s, 1H, Pym $^5$ ), 3.05 (s, 6H, NCH $_3$ ), 2.43 (s, 3H, CCH $_3$ ), 0.97 – 1.18 (m, 28H, CHCH $_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (63 MHz,  $\delta$ , CDCl $_3$ , 20 °C): 166.8 (Pym $^2$ ), 165.3 (Pym $^{4,6}$ ), 86.7 (PymH $^5$ ), 26.2 (NCH $_3$ ), 20.3 - 18.3 (CHCH $_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\delta$ , CD $_2$ Cl $_2$ , 20 °C): 67.27. ESI-MS:  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , found 447.2. C $_{24}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{P}_2$  requires 446.3, MS-MS: 331.1, 215.0.

### **6-Hydroxy-2-phenyl-4(3H)-pyrimidinon (I.b)**



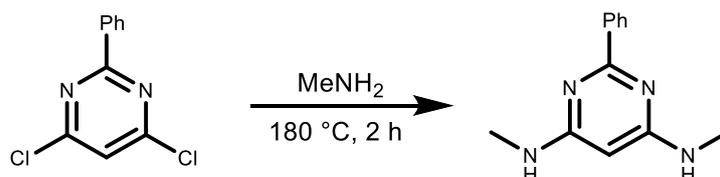
Natrium (7.61 g, 331 mmol, 5.3 eq) wurde in EtOH<sub>abs.</sub> über Nacht gelöst und anschließend mit Benzamidin hydrochlorid hydrat (10.76 g, 69 mmol, 1.1 eq) und Malonsäurediethylester (10 g, 62 mmol) versetzt. Nach 3 h auf Rückfluss (Ölbadtemperatur ca. 110 °C) wurde die weiße voluminöse Suspension unter Eisbadkühlung mit HCl (37 %, 15 mL) auf einen pH-Wert von 2 gebracht, abfiltriert, mit kaltem Wasser (3 x 70 mL) gewaschen und getrocknet. Es wurde ein weißer Feststoff ohne weitere Aufarbeitung mit einer Ausbeute von 11.50 g (98 %) erhalten. <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, δ, DMSO-d<sub>6</sub>, 20°C): 11.95 (bs, 2H, OH), 8.65 – 7.72 (m, 2H, PhH<sup>2,6</sup>), 7.57 (m, J= 7.0, 3.5 Hz, 3H, PhH<sup>3,4,5</sup>), 5.45 (s, 1H, PyrH<sup>5</sup>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (63 MHz, δ, DMSO-d<sub>6</sub>, 20 °C): 168.5 (Pym<sup>4,6</sup>), 158.6 (Pym<sup>2</sup>), 133.3 (Ph<sup>1</sup>), 132.6 (PhH<sup>4</sup>), 129.5 (PhH<sup>3,5</sup>), 128.7 (PhH<sup>2,6</sup>), 89.4 (PymH<sup>5</sup>).

#### 4,6-Dichlorophenylpyrimidin (II.b)



6-Hydroxy-2-phenyl-4(3H)-pyrimidinon **I.b** (7.97 g, 42.4 mmol) wurde mit POCl<sub>3</sub> (34.81 mL, 381 mmol, 9 eq) versetzt und anschließend für 5 h auf Rückfluss erhitzt (Ölbadtemperatur: 120 °C). Die gelbe Suspension wurde anschließend auf Eis gegossen (pH: ca. 7). Der entstanden weiße Feststoff, wurde abfiltriert und mit kaltem H<sub>2</sub>O (3 x 50 mL) nachgewaschen. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet und als weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 6.64 g (70 %) erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, δ, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): 8.43 (d, J= 7.5 Hz, 2H, PhH<sup>2,6</sup>), 8.00 (s, 1H, PymH<sup>5</sup>), 7.54 – 7.46 (m, 4H, PhH<sup>3,4,5</sup>, PymH<sup>5</sup>) ppm. <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (δ, 250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): 165.8 (Pym<sup>4,6</sup>), 162.1 (Pym<sup>2</sup>), 134.9 (Ph<sup>1</sup>), 132.3 (PhH<sup>4</sup>), 128.9 (Ph<sup>3,5</sup>), 128.8 (PhH<sup>2,6</sup>), 118.8 (PymH<sup>5</sup>).

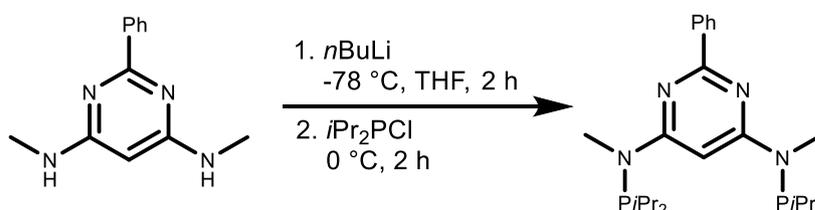
#### N<sup>4</sup>,N<sup>6</sup>-Dimethyl-2-phenylpyrimidin-4,6-diamin (III.b)



In einem 20 mL Mikrowellen-Vial wurde 4,6-Dichloro-2-phenylpyrimidin **II.b** (1.46 g, 6.50 mmol) vorgelegt, mit MeNH<sub>2</sub> (40 % wässrig, 12 mL) versetzt und für 5 h auf 180

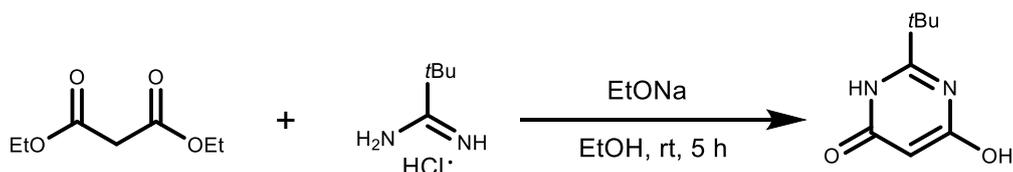
°C in der Mikrowelle erhitzt. Der weiße Feststoff wurde mit 2 N NaOH auf einen pH von 9 eingestellt, mit kaltem H<sub>2</sub>O (3 x 30 mL) nachgewaschen und anschließend getrocknet. Es wurde eine Ausbeute von 1.15 g (83 %) erhalten. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, δ, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): 8.30 – 8.28 (m, 2H, PhH<sup>2,6</sup>), 7.44 – 7.40 (m, 3H, Ph<sup>3,4,5</sup>), 5.59 (s, 2H, NH), 5.14 (s, 1H, PymH<sup>5</sup>), 2.79 (d, *J* = 5.1 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, δ, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): 164.9 (Pym<sup>4,6</sup>), 163.8 (Pym<sup>2</sup>), 139.1 (Ph<sup>1</sup>), 130.0 (PhH<sup>4</sup>), 128.4 (PhH<sup>3,5</sup>), 128.3 (PhH<sup>2,6</sup>), 76.8 (PymH<sup>5</sup>), 28.8 (CH<sub>3</sub>). ESI-MS: [M+H]<sup>+</sup>, found 153.2. C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub> requires 152.1.

### ***N*<sup>4</sup>,*N*<sup>6</sup>-Bis(diisopropylphosphaneyl)-*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>6</sup>-dimethyl-2-phenylpyrimidin-4,6-diamin (IV.b)**



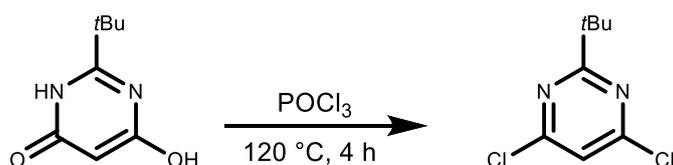
In einem 50 mL Dreihalsrundkolben wurde *N*<sup>4</sup>,*N*<sup>6</sup>-Dimethyl-2-phenylpyrimidin-4,6-diamin **III.b** (1.15 g, 5.4 mmol) vorgelegt, unter Ar-Atmosphäre mit THF<sub>abs.</sub> (20 mL) versetzt und auf -78 °C gekühlt. Anschließend wurde *n*BuLi (2.5 M, 4.51 mL, 2.1 eq) innerhalb von 10 min zugesetzt, wobei sich die Suspension gelb färbte. Nach 10 min rühren bei -78 °C wurde das Reaktionsgemisch für 3 h bei RT gerührt und anschließend mit *i*Pr<sub>2</sub>PCl (1.79 mL, 11.3 mmol, 2.1 eq) bei 0 °C versetzt. Nach 2 h bei RT wurde das Reaktionsgemisch mit *n*-Pentan<sub>abs.</sub> (7 mL) versetzt, über Celite filtriert und mit *n*-Pentan<sub>abs.</sub> (2 x 15 mL) nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und ein braune Feststoff erhalten, welcher in MeCN<sub>abs.</sub> (8 mL) umkristallisiert und im Vakuum getrocknet wurde. Es wurde ein weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 1.75 g (69 %) erhalten. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, δ, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): 8.44 (m, 3H, PhH<sup>2,6</sup>), 7.64 – 7.35 (m, 3H, PhH<sup>3,4,5</sup>), 7.15 (s, 1H, PymH<sup>5</sup>), 3.17 (d, *J* = 2.5 Hz, 6H, CHCH<sub>3</sub>), 1.40 – 0.67 (m, 24H, CHCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, δ, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): 167.08 (Pym<sup>4,6</sup>), 161.45 (Pym<sup>2</sup>), 139.46 (PhH<sup>1</sup>), 129.56 (PhH<sup>4</sup>), 128.03 (PhH<sup>3,5</sup>), 88.09 (t, *J* = 25.3 Hz, PymH<sup>5</sup>), 34.13 (NCH<sub>3</sub>), 26.23 (d, *J* = 15.7 Hz, CHCH<sub>3</sub>), 19.94 – 18.20 (m, CHCH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (243 MHz, δ, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): 67.85. ESI-MS: [M+H]<sup>+</sup>, found 385.2. C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>P<sub>2</sub> requires 384.3, MS-MS: 269.1.

### 6-Hydroxy-2-*t*Bu-4(3H)-pyrimidinon (I.c)



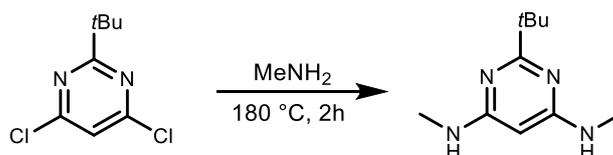
Natrium (5.05 g, 44 mmol, 3.3 eq) wurde in EtOH<sub>abs.</sub> über Nacht gelöst und anschließend mit Pivalamidin Hydrochlorid (10 g, 14.6 mmol, 1.1 eq) und Malonsäurediethylester (10.66 g, 13.3 mmol) versetzt. Nach 5 h auf Rückfluss (Ölbadtemperatur: 110 °C) wurde das Lösungsmittel abgezogen und der weiße Rückstand mit HCl (37 %, 20 mL) und ein H<sub>2</sub>O (10 mL) auf einen pH-Wert von 2 eingestellt. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert und mit kaltem H<sub>2</sub>O (2 x 30 mL) nachgewaschen. Die Mutterlauge wurde zur trockenen eingengt, mit *i*PrOH versetzt, NaCl abfiltriert, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und anschließend das Lösungsmittel abgezogen. Es wurde ein weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 6,37 g (57 %). <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, δ, DMSO-d<sub>6</sub>, 20 °C): 11.47 (bs, 1H, OH), 5.23 (s, 1H, PymH<sup>5</sup>), 1.29 (s, 9H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (63 MHz, δ, DMSO-d<sub>6</sub>, 20 °C): 169.3 (Pym<sup>4,6</sup>), 168.1 (Pym<sup>2</sup>), 88.6 (PymH<sup>5</sup>), 38.0 (C<sub>q</sub>), 28.7 (CH<sub>3</sub>). ESI-MS: [M+H]<sup>+</sup>, found 169.0. C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> requires 168.1.

### 2-*t*Bu-4,6-dichloropyrimidin (II.c)



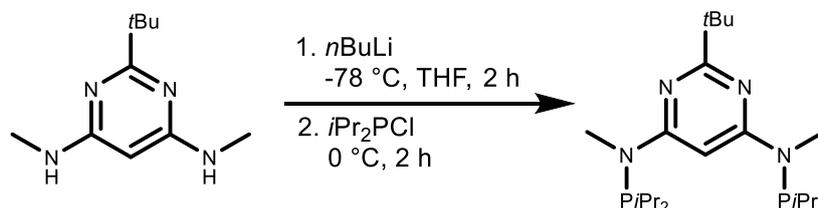
6-Hydroxy-2-*t*Bu-4(3H)-pyrimidinon **1.c** (6.37 g, 37.9 mmol) wurde mit POCl<sub>3</sub> (31.13 mL, 341 mmol, 9 eq) versetzt und anschließend für 5 h auf Rückfluss erhitzt (Ölbadtemperatur: 120 °C). Die gelbe Suspension wurde anschließend auf Eis gegossen. Das gelbe Öl wurde mit Et<sub>2</sub>O (5 x 30 mL) extrahiert und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Es wurde ein gelbes Öl mit einer Ausbeute von 6.5 g (84 %) erhalten. <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, δ, DMSO-d<sub>6</sub>, 20 °C): 7.79 (s, 1H, PymH<sup>5</sup>), 1.31 (s, 9H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (63 MHz, δ, DMSO-d<sub>6</sub>, 20 °C): 179.1 (Pym<sup>4,6</sup>), 161.8 (Pym<sup>2</sup>), 119.5 (PymH<sup>5</sup>), 40.2 (C<sub>q</sub>), 29.6 (CH<sub>3</sub>). [M+H]<sup>+</sup>, found 205.0. C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub> requires 204.0, MS-MS: 190.0, 169.1, 144.1.

### 2-*t*Bu-*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>6</sup>-dimethylpyrimidin-4,6-diamin (III.c)



In einem 20 mL Mikrowellen-Vial wurde 2-*t*Bu-4,6-dichloropyrimidin **II.c** (5.82 g, 28.52 mmol) vorgelegt, mit MeNH<sub>2</sub> (40 % wässrig, 12 mL) versetzt und für 5 h auf 180 °C in der Mikrowelle erhitzt. Der weiße Feststoff wurde mit 2 N NaOH auf einen pH von 9 eingestellt, mit kaltem H<sub>2</sub>O (3 x 30 mL) nachgewaschen und anschließend getrocknet. Es wurde eine Ausbeute von 4.14 g (75 %) erhalten. <sup>1</sup>H NMR (250 MHz, δ, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 20 °C): 6.31 (s, 2H, NH), 5.09 (s, 1H, PymH<sup>5</sup>), 2.73 (s, 6H, NCH<sub>3</sub>), 1.39 – 1.12 (m, 9H, CCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (63 MHz, δ, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 20 °C): 175.1 (Pym<sup>4,6</sup>), 164.4 (Pym<sup>2</sup>), 77.7 (PymH<sup>5</sup>), 39.8 (C<sub>q</sub>), 30.5 (NCH<sub>3</sub>), 28.4 (CCH<sub>3</sub>). [M+H]<sup>+</sup>, found 195.1. C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub> requires 194.2, MS-MS: 180.1, 95.4.

### 2-*t*Bu-*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>6</sup>-Bis(diisopropylphosphaneyl)-*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>6</sup>-dimethylpyrimidin-4,6-diamin (IV.c)

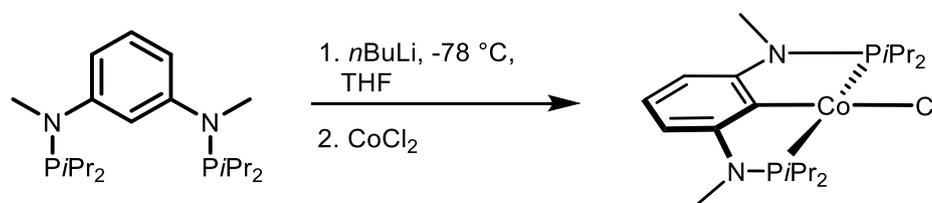


In einem 50 mL Dreihalsrundkolben wurde 2-*t*Bu-*N*<sup>4</sup>,*N*<sup>6</sup>-dimethylpyrimidin-4,6-diamin **III.c** (2 g, 10,3 mmol) vorgelegt, unter Ar-Atmosphäre mit THF<sub>abs.</sub> (20 mL) versetzt und auf -78 °C gekühlt. Anschließend wurde *n*BuLi (2.5 M, 8,65 mL, 2,1 eq) innerhalb von 10 min zugesetzt, wobei sich die Suspension gelb färbte. Nach 10 min rühren bei -78 °C wurde das Reaktionsgemisch für 2 h bei RT gerührt und anschließend mit *i*Pr<sub>2</sub>P-Cl (3.44 mL, 21.6 mmol, 2.1 eq) bei 0 °C versetzt. Nach 2 h bei RT wurde das Reaktionsgemisch mit *n*-Pentan<sub>abs.</sub> (5 mL) versetzt, über Celite filtriert und mit *n*-Pentan<sub>abs.</sub> (3 x 15 mL) nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und ein brauner Feststoff erhalten, welcher in MeCN<sub>abs.</sub> (8 mL) umkristallisiert und im Vakuum getrocknet wurde. Es wurde ein weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 4,12 g (94 %) erhalten. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, δ, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C) 3.07 (6H, NCH<sub>3</sub>), 2.36 (bs, 4H, CHCH<sub>3</sub>) 1.30 (s, 9H, CCH<sub>3</sub>), 1.12 (dd, J= 17.2, 7.0 Hz, 12H, CHCH<sub>3</sub>), 0.97 (dd, J= 12.2, 7.0 Hz, 12H, CHCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, δ, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20

$^{\circ}\text{C}$ ): 174.9 ( $\text{Pym}^2$ ), 167.0 ( $\text{Pym}^{4,6}$ ), 87.1 ( $\text{PymH}^5$ ), 39.9 ( $\text{CCH}_3$ ), 30.2 ( $\text{NCH}_3$ ), 27.0 (d,  $J = 15.2$  Hz,  $\text{CHCH}_3$ ), 20.1 ( $\text{CHCH}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (243 MHz,  $\delta$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20  $^{\circ}\text{C}$ ): 67.01.  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , found 427.2.  $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{P}_2$  requires 426.3, MS-MS: 341.1, 311.1.

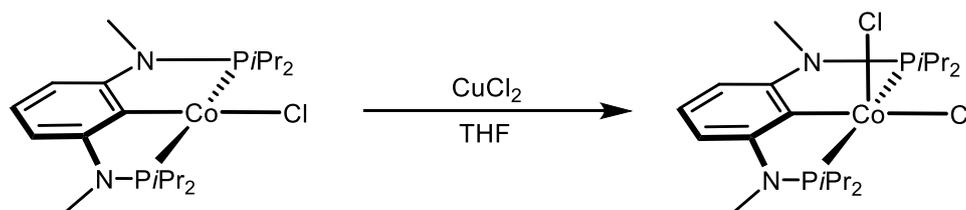
## 3.2 Synthese der Kobaltkatalysatoren

### $[\text{Co}(\text{PCP}^{\text{Me-}i\text{Pr}})\text{Cl}]$ (1)

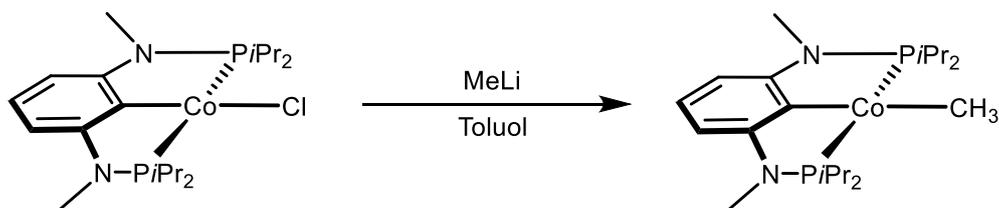


$\text{PCP}^{\text{NMe-}i\text{Pr}}$  (1 g, 2.72 mmol) in  $\text{THF}_{\text{abs.}}$  (10 mL) wurde mit  $n\text{BuLi}$  (2.5 M, 1.41 mL, 1.05 eq) bei  $-78$   $^{\circ}\text{C}$  versetzt und für 5 h gerührt. Bei der Zugabe von  $\text{CoCl}_2$  (0,388 g, 2,99 mmol, 1,1 eq) färbte sich die Lösung rot. Nach 24 h wurde das Lösungsmittel an der Schlenkline abgezogen und der Rückstand mit  $\text{Toluol}_{\text{abs.}}$  (8 mL) versetzt. Der graue Rückstand konnte mittels Filtration über ein Celite-Pad abgetrennt werden. Das Filtrat wurde anschließend im Vakuum eingeeengt und getrocknet der dabei entstandene dunkelrote Feststoff wurde mit einer Ausbeute von 1.14 g (91 %) erhalten.  $\mu_{\text{eff}} = 2.3 \mu_{\text{B}}$ .<sup>13</sup>

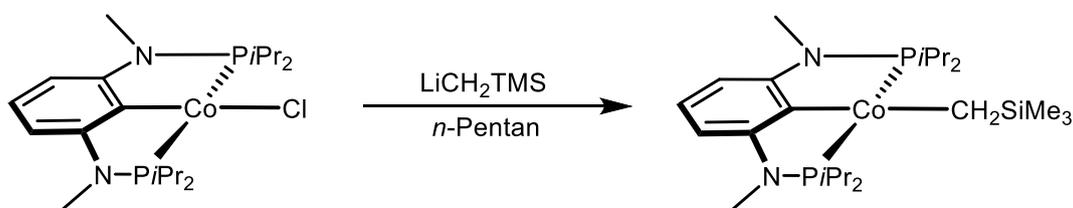
### $[\text{Co}(\text{PCP}^{\text{NMe-}i\text{Pr}})\text{Cl}_2]$ (2)



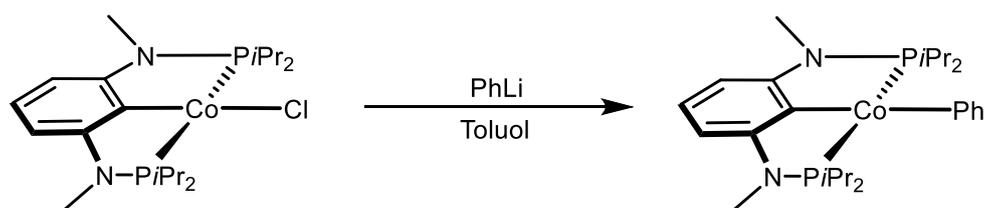
$[\text{Co}(\text{PCP}^{\text{NMe-}i\text{Pr}})\text{Cl}]$  **1** (0.3 g, 0.6 mmol) wurde in  $\text{THF}_{\text{abs.}}$  gelöst und mit  $\text{CuCl}_2$  (0.088 g, 0.67 mmol, 1.1 eq) versetzt. Nach 30 min wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2_{\text{abs.}}$  (8 mL) versetzt, über Celite filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Nach waschen mit  $n\text{-Pentan}_{\text{abs.}}$  (2 x 8 mL) wurde ein grüner Feststoff mit einer Ausbeute von 291 mg (90 %) erhalten.  $\mu_{\text{eff}} = 3.1 \mu_{\text{B}}$ .<sup>11</sup>

**[Co(PCP<sup>NMe</sup>-iPr)CH<sub>3</sub>] (3)**

In einem Schlenkkolben wurde [Co(PCP<sup>NMe</sup>-iPr)Cl] **1** (0,1 g, 0,22 mmol) vorgelegt, in Toluol<sub>abs.</sub> (7 mL) gelöst und mit MeLi (2.5 M, 0.135 mL, 0.22 mmol) versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 24 h wurde die Lösung mit *n*-Pentan<sub>abs.</sub> (3 mL) versetzt, über einen Spritzenfilter filtriert und zur trockenen eingengt. Es wurde ein dunkelbrauner Feststoff mit einer Ausbeute von 50 mg (52 %) erhalten.  $\mu_{\text{eff}} = 2.6 \mu_{\text{B}}$ .

**[Co(PCP<sup>NMe</sup>-iPr)CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>] (4)**

[Co(PCP<sup>NMe</sup>-iPr)Cl] **1** (0.15 g, 0.33 mmol) wurde in *n*-Pentan<sub>abs.</sub> (7 mL) gelöst und mit TMSCH<sub>2</sub>Li (1 M in Pentan, 0.31 mL, 0.31 mmol) versetzt. Es entstand sofort ein weißer Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wurde nach 24 h mit *n*-Pentan versetzt, über Celite filtriert und zur trockenen eingengt. Es wurde ein roter Feststoff mit einer Ausbeute von 85 mg (51 %) erhalten. Anal. Calcd. for C<sub>24</sub>H<sub>48</sub>CoN<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Si (513.63): C, 56.12; H, 9.42; N, 5.45. Found: C, 56.02; H, 9.20; N, 5.5.  $\mu_{\text{eff}} = 2.4 \mu_{\text{B}}$ . (d<sub>8</sub>-THF). Dieser Wert ist etwas höher als der, welcher mittels Spin-only Formel berechnet wird. Dies ist durch eine Spin-Orbit Kopplung bei Anwesenheit eines low-spin quadratisch-planaren Komplex zu erklären.

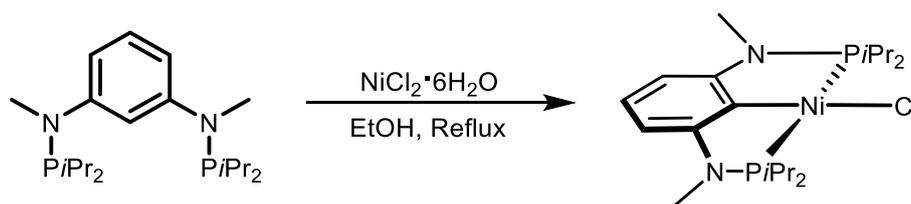
**[Co(PCP<sup>NMe</sup>-iPr)Ph] (5)**

[Co(PCP<sup>NMe</sup>-iPr)Cl] **1** (0.1 g, 0.22mmol) in Toluol<sub>abs.</sub> (8 mL) wurde mit PhLi (1.8 M, 0.133 mL) versetzt. Nach einer Reaktionszeit von 20 h (dunkelrote Lösung) wurde

das Gemisch über Celite filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Es wurde ein braunes Öl mit einer Ausbeute von 59 mg (54 %) erhalten. Anal. Calcd. for  $C_{21}H_{40}CoN_2P_2$  (441.45): C, 57.14; H, 9.13; N, 6.35. Found: C, 57.26; H, 9.34; N, 6.40.  $\mu_{\text{eff}} = 2.6 \mu_B$ . ( $d_8$ -THF). Dieser Wert ist etwas höher als der, welcher mittels Spin-only Formel berechnet wird. Dies ist durch eine Spin-Orbit Kopplung bei Anwesenheit eines low-spin quadratisch-planaren Komplex zu erklären.

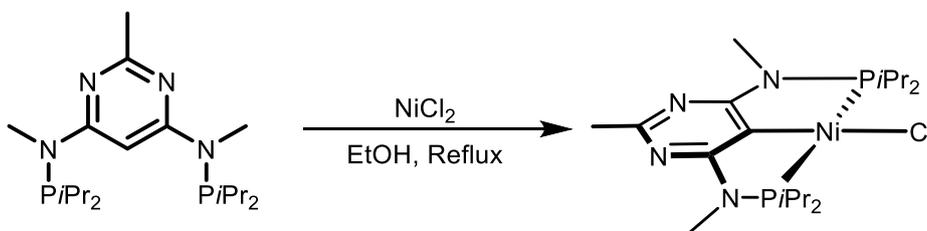
### 3.3 Nickelkomplexe

#### [Ni(PCP<sup>NMe-*i*Pr</sup>)Cl] (1)



In einem Schlenkkolben wurde PCP<sup>NMe-*i*Pr</sup> (1.5 g, 4.1 mmol) mit NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (1.05 g, 4.1 mmol) vorgelegt, mit EtOH<sub>abs.</sub> (20 mL) versetzt und 24 h refluxiert. Die entstandene dunkelrote Lösung wurde auf 1/3 eingeeengt. Der ausgefallene gelbe Feststoff wurde abfiltriert und mit kaltem EtOH<sub>abs.</sub> (3 x 10 mL) nachgewaschen. Es wurde ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 1.34 g (73 %) erhalten. <sup>1</sup>H NMR (250 MHz,  $\delta$ , CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): 6.91 (t, J = 8.4 Hz, 1H, Ph<sup>5</sup>), 5.86 (d, J = 7.9 Hz, 2H, Ph<sup>4,6</sup>), 2.87 (vt, J = 2.5 Hz, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.46–2.60 (m, 4H, CH), 1.37–1.46 (m, 12H, CH<sub>3</sub>), 1.25–1.33 (m, 12H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (63 MHz,  $\delta$ , CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): 161.6 (Ph), 126.9 (Ph), 120.9 (Ph), 100.4 (Ph), 31.9 (s, NMe), 25.4 (CH), 17.8 (CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz,  $\delta$ , CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): 120.4.

#### [Ni( $\kappa^3$ P,C,P-Pyrim<sup>Me,NMe-*i*Pr</sup>)Cl] (2)



In einem 20 mL Mikrowellen-Vial wurde PCP-Pyrim<sup>Me,NMe-*i*Pr</sup> **IV.a** (0.15 g, 0.39 mmol), mit NiCl<sub>2</sub> (0.05 g, 39 mmol) und TEA (0,08 g, 77 mmol, 2 eq) und mit MeCN<sub>abs.</sub> (2,5 mL) versetzt. Das Gemisch wurde bei 110 °C für 24 h gerührt. Das

Gemisch wurde auf RT abgekühlt und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wurde in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4 mL) aufgenommen und mit *n*-Pentan<sub>abs.</sub> (2 mL) versetzt und über Celite filtriert. Nachdem einengen des Lösungsmittels wurde ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 142 mg (77 %) erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\delta$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20 °C): 2.97 (t,  $J = 2.7$  Hz, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.63 – 2.51 (m, 4H,  $\text{CHCH}_3$ ), 2.31 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.46 – 1.19 (m, 24H,  $\text{CHCH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\delta$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20 °C): 174.5 (t,  $J = 21.8$  Hz,  $\text{Pym}^5$ ), 164.9 ( $\text{Pym}^{4,6}$ ), 102.3 (t,  $J = 24.6$  Hz,  $\text{Pym}^5$ ), 30.8 ( $\text{NCH}_3$ ), 25.8 (t,  $J = 11.2$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 18.6 ( $\text{CHCH}_3$ ), 18.3 (t,  $J = 2.7$  Hz,  $\text{CHCH}_3$ ).  $^{31}\text{P}$  NMR (162 MHz,  $\delta$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20 °C): 113.31.

### 3.4 Synthese einkerniger Komplexe

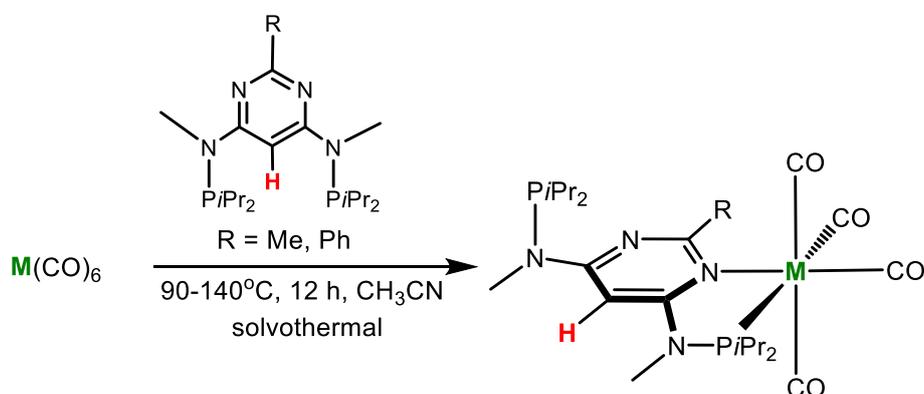
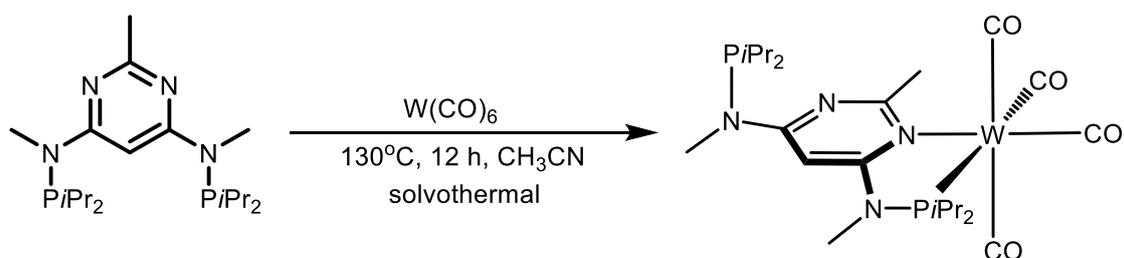


Abbildung 46: Synthese einkerniger Komplexe

Die Metallcarbonylkomplexe wurden mittels Solvothermalreaktion hergestellt. Hierbei wurde in einem Mikrowellen-Vial der entsprechende Ligand vorgelegt, mit dem  $\text{M}(\text{CO})_6$  Precursor versetzt und je nach Metall bei 90 bis 130 °C gerührt. Die Synthese der Komplexe fand unter Inertbedingungen statt.

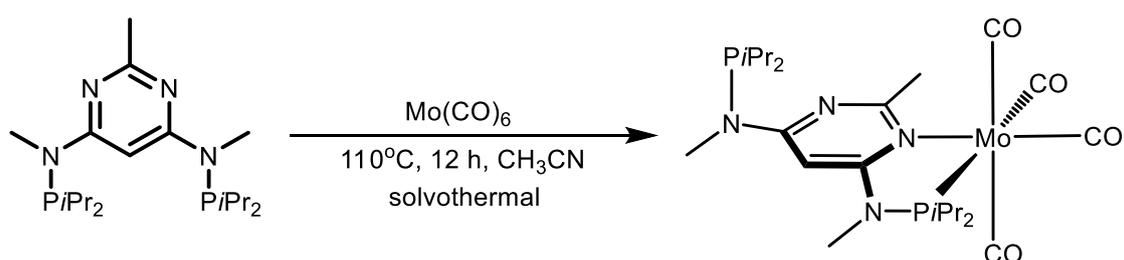
#### $[\text{W}(\kappa^2\text{P}, \text{N-Pyrim}^{\text{Me, NMe-}i\text{Pr}})(\text{CO})_4]$ (1)



In einem 20 mL Mikrowellen-Vial wurde  $\text{PCP-Pyrim}^{\text{Me, NMe-}i\text{Pr}}$  **IV.a** (0.15 g, 0.39 mmol) und mit  $\text{W}(\text{CO})_6$  (0.124 g, 35 mmol, 0.9 eq) und mit  $\text{MeCN}_{\text{abs.}}$  (2 mL) versetzt. Das

Gemisch wurde bei 130 °C für 24 h gerührt. Das Gemisch wurde auf RT abgekühlt und im Vakuum eingengt. Das Produkt wurde in *n*-Pentan<sub>abs.</sub> (10 mL) gefällt und gewaschen (2 x 10 mL). Es wurde ein gelber Feststoff erhalten mit 121 mg (45 %) Ausbeute. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, δ, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): 6.51 (bs, 1H PymH<sup>5</sup>), 3.05 (d, J= 1.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.02 (d, J= 2.3 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.97 (d, J= 3.2 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.51 – 2.45 (m, 2H, CHCH<sub>3</sub>), 2.19 (bs, 2H, CHCH<sub>3</sub>), 1.37 – 0.96 (m, 24H, CHCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, δ, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): 211.7 (d, J= 5.0 Hz, CO), 210.0 (CO), 209.8 (CO), 204.3 (d, J= 7.5 Hz, CO), 192.2, 170.2 (Pym<sup>2</sup>), 169.1 (d, J= 17.8 Hz, Pym<sup>4,6</sup>), 167.5 (J= 26.0 Hz, Pym<sup>4,6</sup>) 87.7 (J= 24.4, PymH<sup>5</sup>), 35.0 – 34.5 (m, NCH<sub>3</sub>), 34.8 – 34.7 (m, NCH<sub>3</sub>), 27.2 – 26.4 (m, CHCH<sub>3</sub>), 20.7 – 19.6 (m, CHCH<sub>3</sub>), 19.0 (CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (243 MHz, δ, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): 126.04, 70.84. IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 2004 (ν<sub>CO</sub>), 1865 (ν<sub>CO</sub>), 1829 (ν<sub>CO</sub>).

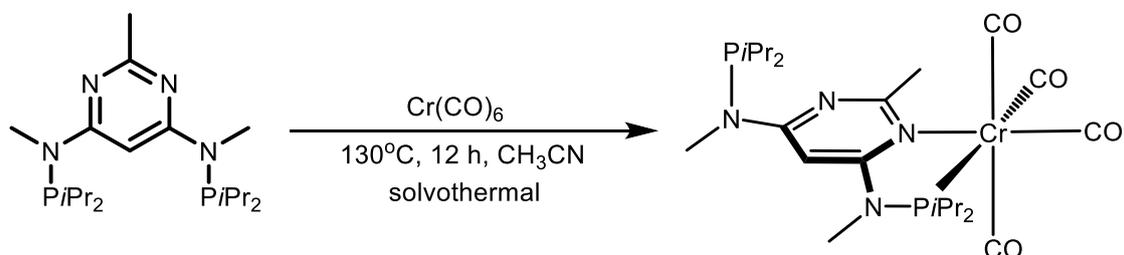
### [Mo(κ<sup>2</sup>P,N-Pyrim<sup>Me,NMe</sup>-*i*Pr)(CO)<sub>4</sub>] (2.a)



In einem 20 mL Mikrowellen-Vial wurde PCP-Pyrim<sup>Me,NMe</sup>-*i*Pr **IV.a** (0.15 g, 0.39 mmol) und Mo(CO)<sub>6</sub> (0.077 g, 35 mmol, 0.9 eq) und mit MeCN<sub>abs.</sub> (2 mL) versetzt. Das Gemisch wurde bei 110 °C für 24 h gerührt. Das Gemisch wurde auf RT abgekühlt und im Vakuum eingengt. Das Produkt wurde in *n*-Pentan<sub>abs.</sub> (10 mL) gefällt und gewaschen (2 x 10 mL). Es wurde ein gelber Feststoff mit 131 mg (57 %) Ausbeute erhalten. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, δ, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): 6.48 (bs, 1H, PymH<sup>5</sup>), 3.04 (d, J= 1.3 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.95 (d, J= 3.0 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.78 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.47 (m, 2H, CHCH<sub>3</sub>), 2.18 (bs, 2H, CHCH<sub>3</sub>), 1.33 (dd, J= 18.2, 6.9 Hz, 6H, CHCH<sub>3</sub>), 1.17 – 1.06 (m, 12H, CHCH<sub>3</sub>), 0.99 (dd, J= 12.4, 7.0 Hz, 6H, CHCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, δ, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): 222.5 (d, J= 7.8 Hz, CO), 215.8 (CO), 215.6 (CO), 210.1 (d, J= 8.9 Hz, CO), 169.7 (Pym<sup>2</sup>), 168.2 (d, J= 14.3 Hz, Pym<sup>4,6</sup>), 167.7 (d, J= 22.6 Hz, Pym<sup>4,6</sup>), 85.8 (d, J= 31.1 Hz, PymH<sup>5</sup>), 34.5 – 26.9 (d/s, J= 6.0 Hz /d, J= 17.4 Hz, /d, J=15.9 Hz, CHCH<sub>3</sub> NCH<sub>3</sub>), 20.40 – 19.33 (m, CHCH<sub>3</sub>) 18.9 (CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (243 MHz, δ, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): 133.97, 70.46. IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 2010 (ν<sub>CO</sub>), 1875 (ν<sub>CO</sub>), 1835 (ν<sub>CO</sub>), ESI-

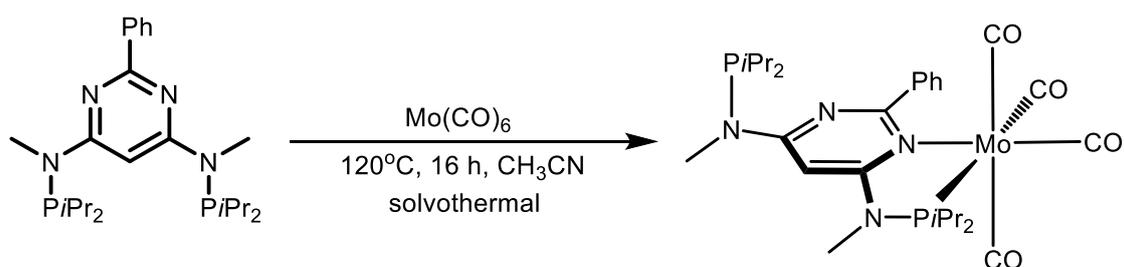
MS:  $[M+Cl]^-$ , found 628.9.  $C_{23}H_{38}MoN_4O_4P_2$  requires 594.1, MS-MS: 512.8, 476.9, 448.9.

### $[Cr(\kappa^2P,N\text{-Pyrim}^{Me,NMe}\text{-}iPr)(CO)_4]$ (3)



In einem 20 mL Mikrowellen-Vial wurde PCP-Pyrim<sup>Me,NMe-*i*Pr</sup> **IV.a** (0.15 g, 0.39 mmol) und Cr(CO)<sub>6</sub> (0.094 g, 35 mmol, 0.9 eq) und mit MeCN<sub>abs.</sub> (2 mL) versetzt. Das Gemisch wurde bei 130 °C für 24 h gerührt. Das Gemisch wurde auf RT abgekühlt, nicht umgesetztes Cr(CO)<sub>6</sub> über Glaswolle filtriert und im Vakuum eingeeengt. Das Produkt wurde in *n*-Pentan<sub>abs.</sub> (10 mL) gefällt und gewaschen (2 x 10 mL). Es wurde ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 116 mg (54 %) erhalten. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, δ, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): 6.40 (bs, 1H, PymH<sup>5</sup>), 3.02 (d, J= 1.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.94 (d, J= 2.9 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.85 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.55 (m, 2H, CHCH<sub>3</sub>), 2.15 (bs, 2H, CHCH<sub>3</sub>), 1.40 (dd, J= 17.2, 6.9 Hz, 6H, CHCH<sub>3</sub>), 1.12 – 1.06 (m, 12H, CHCH<sub>3</sub>), 1.02 - 0.98 (m, 6H, CHCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (63 MHz, δ, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): 229.0 (d, J= 14.7 Hz, CO), 225.7 (d, J= 2.9 Hz, CO), 220.5 (d, J= 14.0 Hz, CO), 170.1 (Pym<sup>2</sup>), 167.1 (d, J= 16.3 Hz, Pym<sup>4,6</sup>), 166.7 (d, J= 22.4 Hz, Pym<sup>4,6</sup>), 84.7 (d, J= 31.2 Hz, PymH<sup>5</sup>), (d/s, J= 6.8 Hz /d, J= 17.3 Hz, /d, J=15.0 Hz, CHCH<sub>3</sub> NCH<sub>3</sub>), 19.8 – 18.0 (m, CHCH<sub>3</sub>), 15.3 (CH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}NMR (101 MHz, δ, CDCl<sub>3</sub>, 20 °C): 150.46, 69.67. IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 2010 (ν<sub>CO</sub>), 1871 (ν<sub>CO</sub>), 1833 (ν<sub>CO</sub>).

### $[Mo(\kappa^2P,N\text{-Pyrim}^{Ph,NMe}\text{-}iPr)(CO)_4]$ (3.b)



In einem 20 mL Mikrowellen-Vial wurde PCP-Pyrim<sup>Me,NMe-*i*Pr</sup> **IV.b** (0.15 g, 0.34 mmol) und Mo(CO)<sub>6</sub> (0.074 g, 0.34 mmol, 1 eq) vorgelegt und mit MeCN<sub>abs.</sub> (2 mL)

versetzt. Das Gemisch wurde bei 120 °C für 16 h gerührt. Das Gemisch wurde auf RT abgekühlt, nicht umgesetztes  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  über Celite abfiltriert und im Vakuum eingengt. Das Produkt wurde in *n*-Pentan<sub>abs.</sub> (10 mL) gefällt und gewaschen (2 x 10 mL). Es wurde ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 111 mg (54 %) erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\delta$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20 °C): 7.66 – 7.61 (m, 3H,  $\text{Ph}^{3,4,5}$ ), 7.51 – 7.44 (m, 2H,  $\text{PhH}^{2,6}$ ), 5.62 (s, 1H,  $\text{PymH}^5$ ), 3.09 – 3.04 (d,  $J = 2.6$  Hz, /s/d,  $J = 3.0$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.54 – 2.47 (m, 2H,  $\underline{\text{CHCH}_3}$ ), 2.18 (bs, 2H,  $\underline{\text{CHCH}_3}$ ), 1.42 – 0.95 (m, 12H,  $\text{CHCH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\delta$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20 °C): 223.2 (vt), 211.6 (CO), 211.3 (CO), 210.5 (d,  $J = 9.4$  Hz, CO), 210.0 (d,  $J = 9.1$  Hz, CO), 209.8 (CO), 209.6 (CO), 173.1 (t,  $J = 3.5$  Hz,  $\text{Pym}^2$ ), 170.2, 168.8 (d,  $J = 14.2$  Hz,  $\text{Pym}^{4,6}$ ), 167.7, 146.6 ( $\text{Ph}^1$ ), 144.11, 131.9 ( $\text{PhH}^{2,6}$ ), 130.5 – 129.0 (m,  $\text{PhH}^{3,4}$ ), 128.5 ( $\text{PhH}^5$ ), 85.0 (t,  $J = 4.8$  Hz,  $\text{PymH}^5$ ), 35.6 – 34.2 (m,  $\text{NCH}_3$ ), 31.5 (dd,  $J = 43.5, 17.1$  Hz,  $\text{NCH}_3$ ), 26.9 (d,  $J = 15.6$  Hz,  $\underline{\text{CHCH}_3}$ ), 20.8 – 18.4 (m,  $\text{CHCH}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (243 MHz,  $\delta$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20 °C): 135.45, 132.19, 71.21. IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2012 (vco), 1909 (vco), 1873 (vco), 1836 (vco). ESI-MS:  $[\text{M}+\text{Cl}]^-$ , found 690.8.  $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{MoN}_4\text{O}_4\text{P}_2$  requires 656.2

### 3.5 Synthese zweikerniger Komplexe

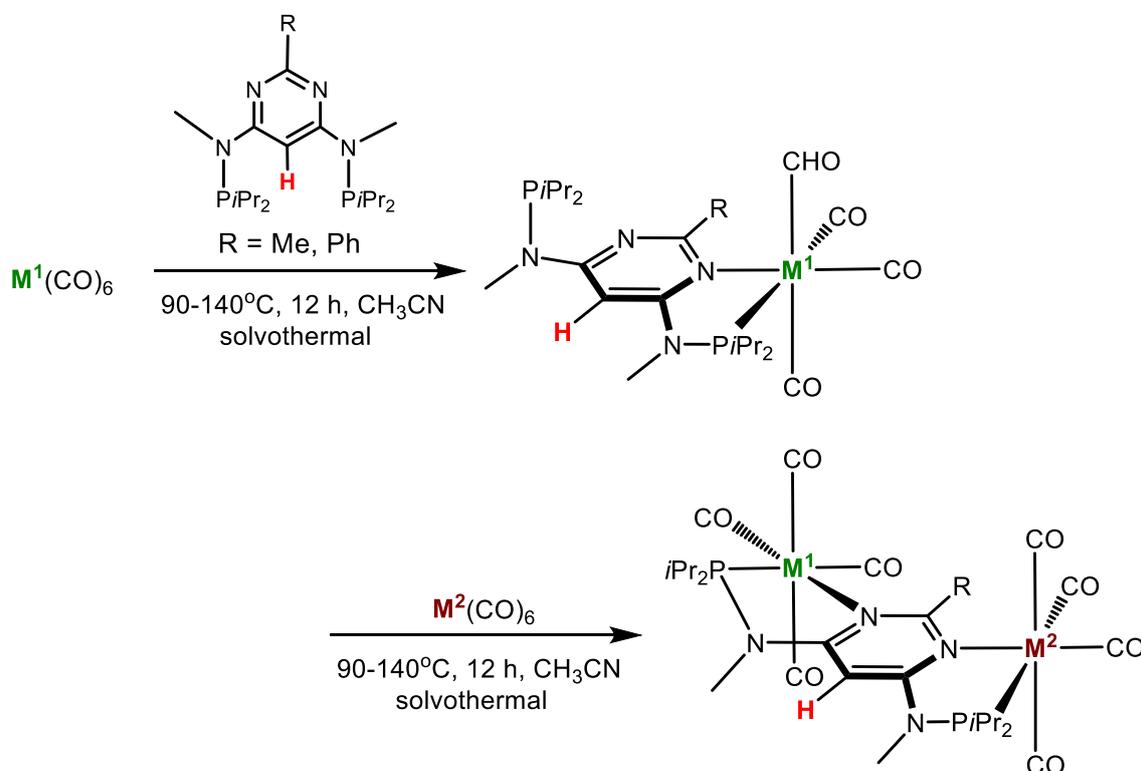
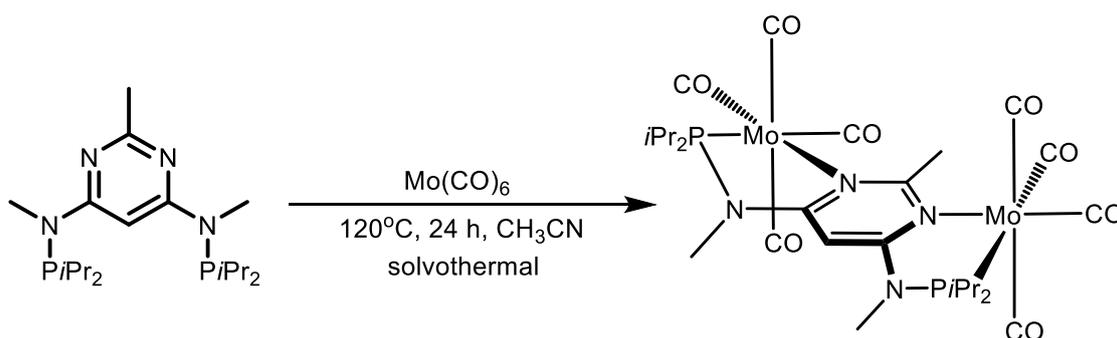


Abbildung 47: Synthese zweikerniger Komplexe

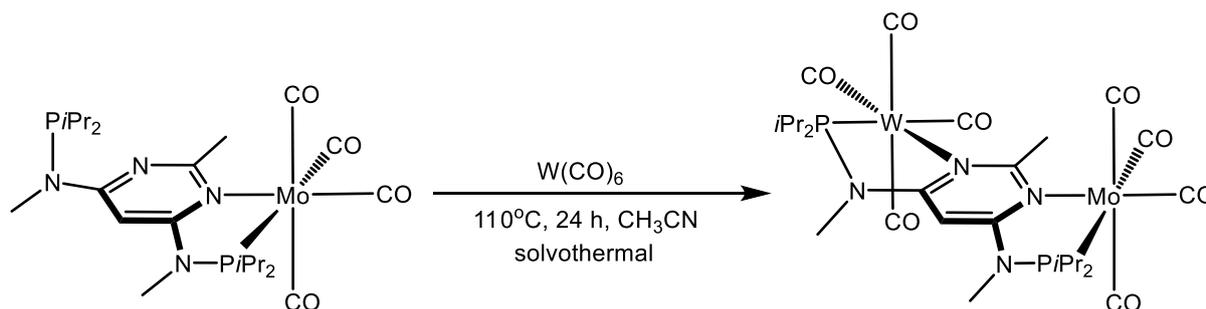
Die binuklearen Metallcarbonylkomplexe wurden mittels Solvothermalreaktion hergestellt. Für die homobinuklearen Komplexe wurde in einem Mikrowellen-Vial der entsprechende Ligand vorgelegt, mit 2 äquivalent des  $M(\text{CO})_6$  Precursors versetzt und je nach Metall bei 90 bis 130 °C gerührt. Ausgehend vom mononuklearen Komplexe konnte durch zusetzen eines anderen  $M(\text{CO})_6$  heterobinukleare Komplexe hergestellt werden. Die Synthese der Komplexe fand unter Inertbedingungen statt.

**$[\mu^2-(\kappa^2P,N\text{-Pyrim}^{\text{Me,NMe}}-i\text{Pr})\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]$  (4.a)**



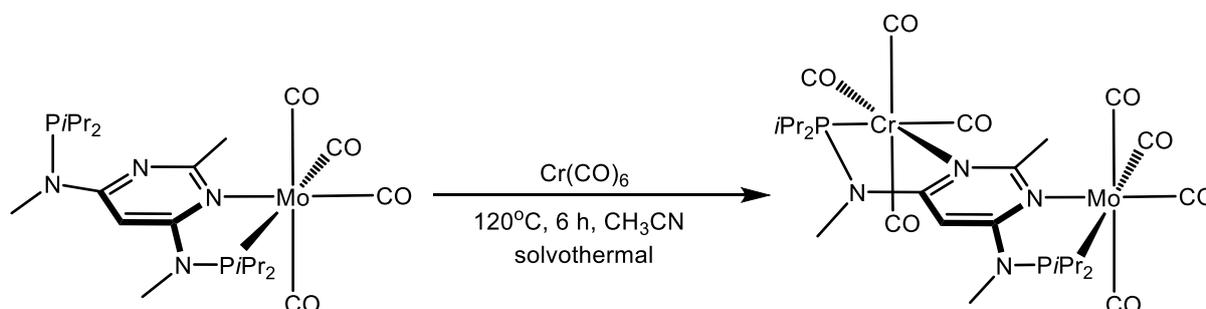
In einem 20 mL Mikrowellen-Vial wurde PCP-Pyrim<sup>Me,NMe</sup>-*i*Pr **IV.a** (0.15 g, 0.39 mmol) und  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  (0.172 g, 0.78 mmol, 2 eq) vorgelegt und mit  $\text{MeCN}_{\text{abs}}$  (2 mL) versetzt. Nach 24 h bei 120 °C wurde die gelbe Lösung abgetrennt, der gelbe Feststoff mit  $\text{MeCN}_{\text{abs}}$  (3 x 5 mL) gewaschen und getrocknet. Es wurde ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 117 mg (37 %) erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\delta$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20 °C): 5.48 (s, 1H, PymH<sup>5</sup>), 3.30 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.03 (d,  $J$ = 2.7 Hz, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.53 – 2.46 (m, 4H, CHCH<sub>3</sub>), 1.34 (dd,  $J$ = 18.4, 6.9 Hz, 12H, CHCH<sub>3</sub>), 1.12 (dd,  $J$ = 14.8, 7.0 Hz, 12H, CHCH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\delta$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20 °C): 222.2 (d,  $J$ = 8.6 Hz, CO), 214.7 (CO), 214.5 (CO) 209.4 (d,  $J$ = 9.0 Hz, CO), 173.5 (d,  $J$ = 3.8 Hz, Pym<sup>2</sup>), 167.9 (d,  $J$ = 13.9 Hz, Pym<sup>4,6</sup>), 83.4 (t,  $J$ = 4.9 Hz, PymH<sup>5</sup>), 41.8 – 31.8 (s/d,  $J$ =4.9 Hz /d  $J$ = 17.3 Hz, CHCH<sub>3</sub>, NCH<sub>3</sub>), 19.6 (d,  $J$ = 13.5 Hz CHCH<sub>3</sub>), 18.97 (CH<sub>3</sub>).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (243 MHz,  $\delta$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20 °C): 137.07. IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2012 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1875 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1836 ( $\nu_{\text{CO}}$ ). ESI-MS:  $[\text{M}+\text{Cl}]^-$ , found 835.2.  $\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{Mo}_2\text{N}_4\text{O}_8\text{P}_2$  requires 804.0, MS-MS: 807.2, 781.2, 754.2.

**$[\mu^2-(\kappa^2P,N\text{-Pyrim}^{\text{Me,NMe}}\text{-iPr})\{\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{W}(\text{CO})_4)\}]$  (5)**



Ein einem 20 mL Mikrowellen-Vial wurde  $[\text{W}(\kappa^2P,N\text{-PCPNMe-iPr-2-Me-pyrimidine})(\text{CO})_4]$  **1** (0.067 g, 0.079 mmol) und  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  (0.021 g, 0.099 mmol) vorgelegt und mit  $\text{MeCN}_{\text{abs.}}$  (2 mL) versetzt. Das Gemisch wurde für 24 h bei 110 °C gerührt. Nach abkühlen des Reaktionsgemisches auf RT entstand ein gelber Feststoff. Der Feststoff wurde von der Lösung getrennt und mit  $\text{Et}_2\text{O}_{\text{abs}}$  (2 x 5 mL) gewaschen. Es wurde ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 58 mg (66 %) erhalten. 5.16 (s, 1H,  $\text{PymH}^5$ ), 2.87 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.78 (d,  $J = 3.0$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.61 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.33 – 2.26 (m, 2H,  $\underline{\text{CHCH}_3}$ ), 2.01 (bs, 2H,  $\underline{\text{CHCH}_3}$ ), 1.19 – 0.08 (m, 24H,  $\text{CHCH}_3$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\delta$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20 °C): 222.4 (d,  $J = 8.3$  Hz, CO), 222.21 (d,  $J = 8.4$  Hz, CO), 216.4 (d,  $J = 6.8$  Hz, CO), 216.2 (d,  $J = 5.8$  Hz, CO), 214.7 (CO), 214.5 (CO), 210.1 (d,  $J = 9.3$  Hz, CO), 209.4 (d,  $J = 9.2$  Hz, CO), 173.46 ( $\text{Pym}^2$ ), 169.68 ( $\text{Pym}^{4,6}$ ), 168.60 – 167.17 (m,  $\text{Pym}^{4,6}$ ), 83.62 – 83.21 (m,  $\text{PymH}^5$ ), 41.8 ( $\text{NCH}_3$ ) 34.70 – 33.46 (m,  $\underline{\text{CHCH}_3}$ ), 32.44 – 31.38 (m,  $\underline{\text{CHCH}_3}$ ), 20.29 – 19.38 (m,  $\underline{\text{CHCH}_3}$ ), 18.88 ( $\text{CH}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (243 MHz,  $\delta$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20 °C): 137.07, 133.96. IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2011 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1876 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1836 ( $\nu_{\text{CO}}$ )

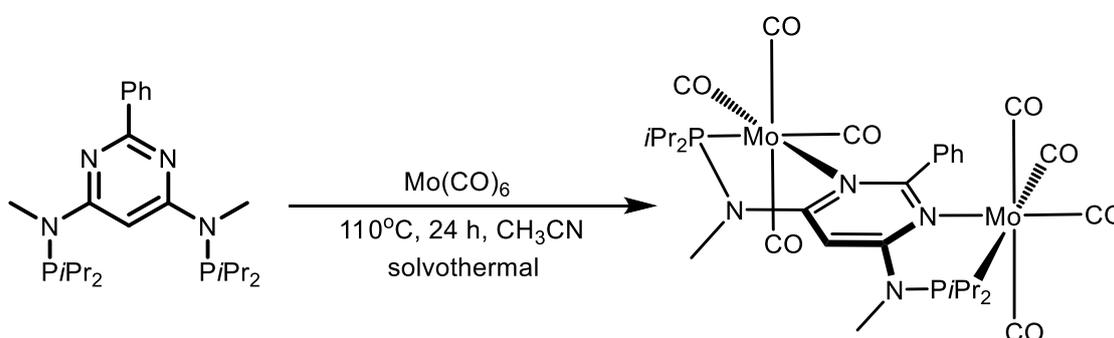
**$[\mu^2-(\kappa^2P,N\text{-Pyrim}^{\text{Me,NMe}}\text{-iPr})\{\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{Cr}(\text{CO})_4)\}]$  (6)**



In einem 20 mL Mikrowellen-Vial wurde  $[\text{Mo}(\kappa^2P,N\text{-PCPNMe-iPr-2-Me-pyrimidine})(\text{CO})_4]$  **2.a** (0.08 g, 0.15 mmol) und  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  (0.032 g, 0.15 mmol) vorgelegt,  $\text{MeCN}_{\text{abs.}}$  (2

mL) versetzt und bei 120 °C für 6 h gerührt. Die gelbe Lösung wurde über Celite filtriert und zur Trockenen eingengt. Der gelbe Rückstand konnte mit *n*-Pentan<sub>abs.</sub> (3 x 10 mL) gewaschen werden. Es wurde ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 61 mg (55 %) erhalten. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, δ, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): 3.30 (d, J= 3.3 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.02 (d, J= 8.2 Hz, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.61 (bs, J= 12.8, 6.6 Hz, 2H, CHCH<sub>3</sub>), 2.49 (bs, 2H, CHCH<sub>3</sub>), 1.42 – 1.32 (m, 12H, CHCH<sub>3</sub>), 1.22 – 1.07 (m, 12H, CHCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, δ, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): 229.5 (vt, J= 13.0 Hz, CO), 225.0 (vt, J= 4.2 Hz, CO), 222.2 (vt, J= 8.5 Hz, CO), 220.3 (d, J= 13.9 Hz, CO), 214.8 (d, J= 4.0 Hz, CO), 214.5 (d, J= 4.5 Hz, CO), 210.1 (d, J= 9.0 Hz, CO), 209.4 (d, J= 9.7 Hz, CO), 175.1 – 173.5 (m, Pym<sup>2</sup>), 167.9 – 167.6 (m, Pym<sup>4,6</sup>) 83.1 (tt, J = 55.7, 5.0 Hz, PymH<sup>5</sup>), 41.8 (NCH<sub>3</sub>), 41.0 (NCH<sub>3</sub>), 35.3 – 34.3 (m, CHCH<sub>3</sub>), 32.8 – 31.5 (m, CHCH<sub>3</sub>), 20.3 – 18.6 (m, CH<sub>3</sub>, CHCH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (243 MHz, δ, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): 152.60, 136.92. IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 2011 (ν<sub>CO</sub>), 1875 (ν<sub>CO</sub>), 1835 (ν<sub>CO</sub>).

### **[μ<sup>2</sup>-(κ<sup>2</sup>P,N-Pyrim<sup>Ph,NMe</sup>-iPr){Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>}] (4.b)**



In einem 20 mL Mikrowellen-Vial wurde PCP-Pyrim<sup>Ph,NMe</sup>-iPr **IV.b** (0.15 g, 0.34 mmol) und Mo(CO)<sub>6</sub> (0.148 g, 0.67 mmol, 2 eq) vorgelegt und mit MeCN<sub>abs.</sub> (2 mL) versetzt. Das Gemisch wurde bei 110 °C für 24 h gerührt. Das Gemisch wurde auf RT abgekühlt und im Vakuum eingengt. Der Rückstand wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> <sub>abs.</sub> (6 mL) aufgenommen und über Celite filtriert. Es wurde ein gelber Feststoff mit 124 mg (41 %) Ausbeute erhalten. <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, δ, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): 7.83 - 7.81 (m, 3H, PhH<sup>3,4,5</sup>), 7.66 - 7.62 (m, 2H, PhH<sup>2,6</sup>), 5.82 (s, 1H, PymH<sup>5</sup>), 3.29 (d, J= 2.6 Hz, 6H, NCH<sub>3</sub>), 2.70 (m, 4H, CHCH<sub>3</sub>), 1.52 (dd, J = 18.2, 6.9 Hz, 12H, CHCH<sub>3</sub>), 1.38 (dd, J = 14.7, 7.0 Hz, 12H, CHCH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, δ, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): 222.4 (d, J= 8.4 Hz, CO), 209.2 (d, J= 9.3 Hz, CO), 209.1 (CO), 208.8 (CO), 172.4 (d, J= 4.4 Hz, Pym<sup>2</sup>), 168.0 (d, J= 13.8 Hz, Pym<sup>4,6</sup>), 145.8 (Ph<sup>1</sup>), 131.1 (PhH<sup>2,6</sup>), 128.7 (d, J= 14.1

Hz, PhH<sup>3,4</sup>), 127.8 (PhH<sup>5</sup>), 84.2 (t, J= 4.7 Hz, PymH<sup>5</sup>), 34.4 (d, J= 5.7 Hz, CHCH<sub>3</sub>), 31.0 (d, J= 16.7 Hz, NCH<sub>3</sub>), 21.4 – 13.7 (m, CHCH<sub>3</sub>). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (243 MHz, δ, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C): 135.4. IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 2014 (ν<sub>CO</sub>), 1906 (ν<sub>CO</sub>), 1869 (ν<sub>CO</sub>), 1833 (ν<sub>CO</sub>). ESI-MS: [M+Cl]<sup>-</sup>, found 897.2. C<sub>32</sub>H<sub>40</sub>Mo<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>P<sub>2</sub> requires 866.0

### 3.6 Synthese von PCP Pyrimidinkomplexe

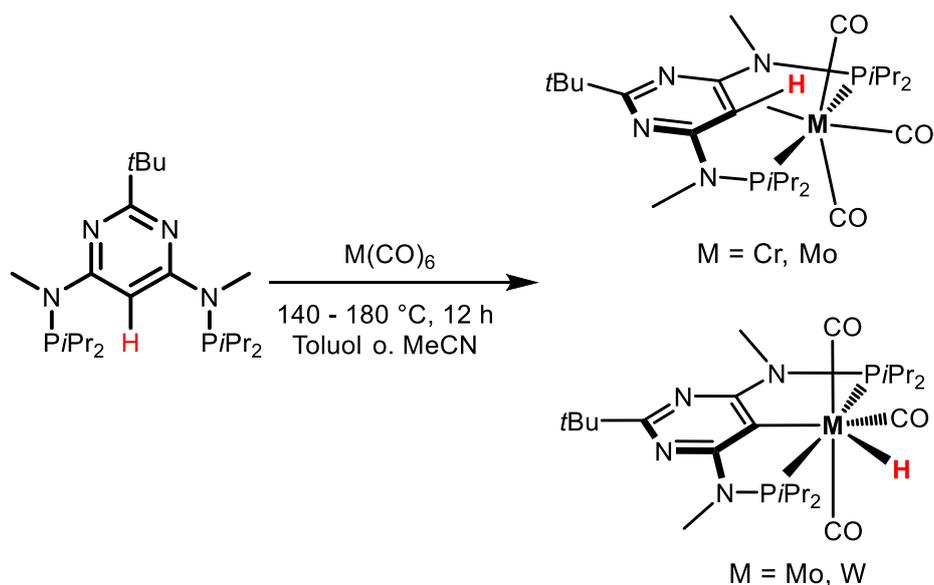
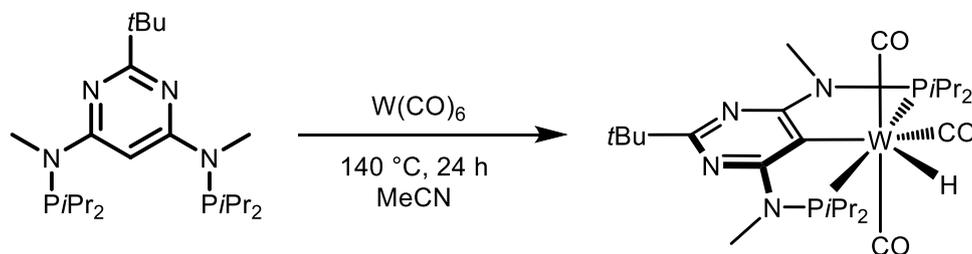


Abbildung 48: Synthese von PCP Pyrimidinkomplexe

Die Komplexe [M<sup>1</sup>(κ<sup>3</sup>P,C,P-Pyrim<sup>tBu,NMe</sup>-iPr(CO)<sub>3</sub>(H))] (M<sup>1</sup> = W, Mo) und [M<sup>2</sup>(κ<sup>3</sup>P,CH,P-Pyrim<sup>tBu,NMe</sup>-iPr(CO)<sub>3</sub>] (M<sup>2</sup> = Cr, Mo) wurden mittels Solvothermalreaktion hergestellt. Der Ligand wurde je nach Metall in Toluol<sub>abs.</sub> oder MeCN<sub>abs.</sub> bei 140 bis 180 °C, umgesetzt. Die Synthese der Komplexe fand unter Inertbedingungen statt.

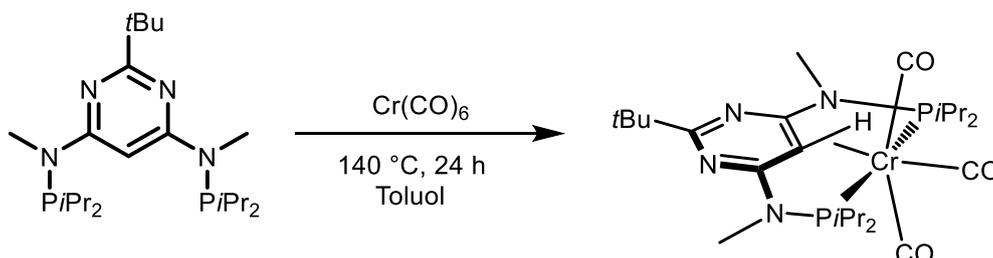
#### [W(κ<sup>3</sup>P,C,P-Pyrim<sup>tBu,NMe</sup>-iPr(CO)<sub>3</sub>(H))] (7)



In einem 20 mL Mikrowellen-Vial wurde PCP-Pyrim<sup>tBu,NMe</sup>-iPr **IV.c** (0.15 g, 0.35 mmol) und W(CO)<sub>6</sub> (0.124 g, 0.35 mmol) vorgelegt und mit MeCN<sub>abs.</sub> (2 mL) versetzt. Das Gemisch wurde 140 °C für 24 h gerührt. Das Gemisch wurde auf RT abgekühlt, nicht umgesetztes W(CO)<sub>6</sub> über Celite abfiltriert und im Vakuum eingedunstet. Der

Rückstand wurde in Benzol aufgenommen, nochmals über Celite filtriert und eingengt. Es wurde ein gelber Feststoff mit 131 mg (54 %) Ausbeute erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\delta$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C): 2.94 (bs, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.06 (bs, 4H,  $\underline{\text{CHCH}_3}$ ), 1.65 (s, 9H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.33 – 0.64 (m, 24H,  $\text{CHCH}_3$ ), -4.91 – -5.23 (m, 1H, WH).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\delta$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C): 208.4 (d,  $J = 16.4$  Hz, CO), 200.1 (t,  $J = 7.4$  Hz, CO), 173.7 ( $\text{Pym}^2$ ), 173.0 ( $\text{Pym}^{4,6}$ ), 109.1 ( $\text{Pym}^5$ ), 39.21 ( $\underline{\text{CCH}_3}$ ), 33.0 (d,  $J = 25.7$  Hz,  $\underline{\text{CHCH}_3}$ ), 32.2 (d,  $J = 30.4$  Hz,  $\underline{\text{CHCH}_3}$ ), 31.7 (t,  $J = 6.0$  Hz,  $\text{NCH}_3$ ), 30.4 ( $\text{CCH}_3$ ), 20.4 (d,  $J = 6.1$  Hz,  $\text{CHCH}_3$ ), 19.7 (d,  $J = 8.3$  Hz,  $\text{CHCH}_3$ ), 18.7, ( $\text{CHCH}_3$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\delta$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C): 139.04 (d,  $J = 83.8$  Hz,  $J_{\text{W-P}} = 214.5$  Hz), 121.70 (d,  $J = 83.8$  Hz,  $J_{\text{W-P}} = 227.2$  Hz). IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2069 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 2014 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1999 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1915 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1866 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1836 ( $\nu_{\text{CO}}$ ). ESI-MS:  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , found 895.2.  $\text{C}_{25}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_3\text{P}_2\text{W}$  requires 694.2.0, MS-MS: 667.2.

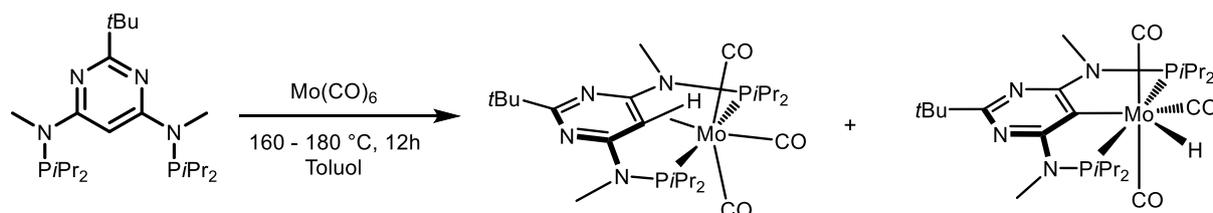
### **$[\text{Cr}(\kappa^3\text{P,CH,P-Pyrim}^{t\text{Bu,NMe-}i\text{Pr}}(\text{CO})_3]$ (8)**



In 20 mL einem Mikrowellen-Vial wurde  $\text{PCP-Pyrim}^{t\text{Bu,NMe-}i\text{Pr}}$  **IV.c** (0.15 g, 0.35 mmol) und  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  (0.077 g, 0.35 mmol) vorgelegt und mit Toluol<sub>abs.</sub> (2 mL) versetzt. Das Gemisch wurde bei 140 °C für 24 h gerührt. Das Gemisch wurde auf RT abgekühlt, nicht umgesetztes  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  über Glaswolle abfiltriert und im Vakuum eingengt. Das Produkt wurde mit *n*-Pentan<sub>abs.</sub> (10 mL) aufgenommen, nochmals über Glaswolle filtriert und eingengt. Es wurden oranges Pulver mit 84 mg (43 %) Ausbeute erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\delta$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C): 2.80 (d,  $J = 3.1$  Hz, 6H,  $\text{NCH}_3$ ), 2.06 – 2.00 (m, 2H,  $\underline{\text{CHCH}_3}$ ), 1.98 – 1.91 (m, 2H,  $\underline{\text{CHCH}_3}$ ), 1.55 (s, 9H,  $\text{CCH}_3$ ), 1.24 – 0.91 (m, 24H,  $\text{CHCH}_3$ ), -1.60 (t,  $J = 6.2$  Hz, 1H,  $\text{PymH}^5$ ).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\delta$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C): 237.0 (t,  $J = 7.5$  Hz, CO), 227.9 (t,  $J = 12.5$  Hz, CO), 226.6 (t,  $J = 16.1$  Hz, CO), 178.3 (t,  $J = 3.02$  Hz,  $\text{Pym}^{4,6}$ ), 178.2 (d,  $J = 4.53$  Hz,  $\text{Pym}^2$ ), 52.6 ( $\text{PymH}^5$ ), 39.5 ( $\underline{\text{CCH}_3}$ ), 32.0 (d,  $J = 17.4$  Hz,  $\underline{\text{CHCH}_3}$ ), 31.3 (d,  $J = 18.5$  Hz,  $\underline{\text{CHCH}_3}$ ), 30.7 (d,  $J = 5.7$  Hz,  $\text{NCH}_3$ ), 29.46 ( $\underline{\text{CCH}_3}$ ), 18.13 – 17.16 (s/d,  $J = 12.2$  Hz /s/d  $J = 8.5$

Hz,  $\underline{\text{CHCH}_3}$ ).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (243 MHz,  $\delta$ ,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 20 °C): 166.06. IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1945 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1843 ( $\nu_{\text{CO}}$ ), 1814 ( $\nu_{\text{CO}}$ ).

**[Mo( $\kappa^3\text{P},\text{CH},\text{P}$ -Pyrim<sup>tBu,NMe</sup>-iPr(CO) $_3$ ] (9.a), [Mo( $\kappa^3\text{P},\text{C},\text{P}$ -Pyrim<sup>tBu,NMe</sup>-iPr(CO) $_3$ (H)] (9.b)**

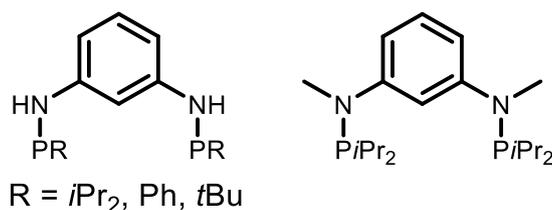


In einem Mikrowellen-Vial wurde PCP-Pyrim<sup>tBu,NMe</sup>-iPr **IV.c** (0.15 g, 0.35 mmol) und  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  (0.077 g, 0.35 mmol) vorgelegt in Toluol<sub>abs.</sub> (2 mL). Das Gemisch wurde bei 160 - 180 °C für 24 h gerührt, anschließend auf RT abgekühlt, nicht umgesetztes  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  über Glaswolle abfiltriert und eingengt. Das Produkt wurde mit *n*-Pentan<sub>abs.</sub> (5 mL) aufgenommen und nochmals über Glaswolle filtriert. Nach entfernen des Lösungsmittels wurde ein oranges Pulver erhalten.  $^1\text{H}$  NMR (600 MHz,  $\delta$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20 °C):  $\delta$  5.23 (s, 1H), 3.01 (s, 6H, NMe), 2.55 (bs, 2H,  $\underline{\text{CHCH}_3}$ ), 2.41 (bs, 2H,  $\underline{\text{CHCH}_3}$ ), 2.25 (s, 1H), 1.41 – 0.58 (m, 33H,  $\underline{\text{CCH}_3}$ ), -4.84 – -5.44 (m, 1H, MoH).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (151 MHz,  $\delta$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20 °C): 231.9 (t,  $J= 5.7$  Hz, CO), 219.4 (d,  $J= 8.3$  Hz, CO), 216.1 (t,  $J= 11.0$  Hz, CO), 214.5 (CO), 210.0 (d,  $J= 10.2$  Hz, CO), 178.8, 177.8 113.4 (t,  $J= 17.2$  Hz), 57.4 – 48.7 (m), 32.2 – 31.3 (m).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\delta$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 20 °C): 151.62 (d,  $J= 83.0$  Hz, Mo-H), 149.38 (s, Mo-CH) 131.94 (d,  $J= 82.9$  Hz, Mo-H).

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Ligandendesign und Synthese

Der erste von dieser Gruppe entwickelte PCP Ligand wurde bereits 2006 hergestellt. Aufgrund der vorhandenen NH Linker kann dieser am *ipso* Kohlenstoff nicht deprotoniert werden, weshalb der Ligand in der Umsetzung mit Metallprecursor stark eingeschränkt ist.



In den Arbeiten von *Murugesan* wurde der NH-Linker durch einer NMe Gruppe ersetzt. Obwohl die NMe Gruppe auf die *ipso* C-H Bindung aktivierend wirkt, reicht dies alleine für eine C-H Aktivierung von unedlen Metallen mit Ausnahme von Nickel nicht aus. Durch Einsatz von *nBuLi* kann der NMe Ligand für die C-Metallknüpfung genügend aktiviert werden.

In Anlehnung an diese Arbeiten wurde ein auf Pyrimidin basierendes PCP Grundgerüst als Ligandensystem erfolgreich entwickelt. Dies sollte aufgrund der höheren CH Azidität die C-Metall Bindung leichter ermöglichen. Die im Ringsystem vorhandenen Stickstoffatome führen zu einem abziehen der Elektronendichte am *ipso* Kohlenstoffatom. Aufgrund der fehlenden Elektronendichte ist die CH Azidität an dieser Position deutlich höher als bei 1,3-Diaminobenzol. Hierbei wurde N<sup>Me</sup> als Linker verwendet für die Blockierung der NH Funktionalität und die *ipso* C-H Bindung etwas mehr aktiviert wird.

Zu Beginn wurde PCP-Pyrim<sup>Me,NMe</sup>-*iPr* **IV.a** als Ligandensystem gewählt. Hierbei zeigte sich schnell, dass fast ausschließlich mono- oder binukleare PN Komplexe entstehen. In weiterer Folge wurde PCP-Pyrim<sup>Ph,NMe</sup>-*iPr* **IV.b** hergestellt um eine vollständige Serie zu erhalten. Dieser führte erwartungsgemäß ebenfalls zu PN Komplexen. Um den größtmöglichen sterischen Anspruch zu nutzen wurde in Folge dessen PCP-Pyrim<sup>*tBu*,NMe</sup>-*iPr* **IV.c** als optimaler Ligand gewählt.

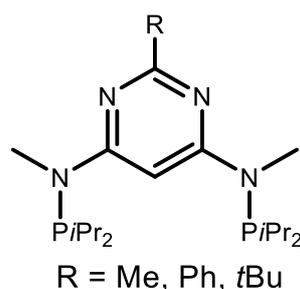


Abbildung 49: PCP<sup>R,NMe</sup>-Pyrim-*i*Pr

Mit einigen Ausnahmen und Verbesserungen konnte in Anlehnung an die Literatur eine effiziente Syntheseroute für den Aufbau von unterschiedlich 2-substituierten 4,6-Diaminopyrimidinen erstellt werden.

In der ersten Stufe wurde Diethylmalonat in Gegenwart von NaOEt mit den jeweiligen Amidinen zum 6-Hydroxy-2R-4(3H)-pyrimidinon-System kondensiert. Die Herstellung von 2-Methyl sowie 2-Phenyl verlief dabei ohne Probleme in sehr guten Ausbeuten (30 - 40 % Gesamtausbeute). Interessanterweise zeigte das 2-*t*Butyl-System eine hohe Wasserlöslichkeit und wurde selbst in der Literatur mit einer geringen Ausbeute von 15 % beschrieben. Dieses Problem konnte jedoch behoben werden indem das gelöste Produkt eingengt und in *i*PrOH aufgenommen wurde. Die Ausbeute konnte so auf 57 % erhöht werden.

Das jeweilige substituierte 6-Hydroxy-2R-4(3H)-pyrimidinon wurde anschließend durch kochen in POCl<sub>3</sub> zum jeweiligen 2-R-4,6-Dichloropyrimidin überführt. Die Reaktion führte innerhalb von 5 h in sehr guten Ausbeuten von 60 % für **II.a** und 70 % für **II.b** zum gewünschten Produkt. Im Gegensatz zu der in der Literatur beschriebenen Synthese von **I.b** wurde ein leichter Überschuss an Benzamidinhydrochloridhydrat direkt zur Reaktionslösung zugegeben und für 3 h auf Rückfluss gebracht. So konnte die Gesamtausbeute von lediglich 43 % auf 68 % gesteigert werden. In Folge dessen wurde bei 180°C in Gegenwart von wässriger MeNH<sub>2</sub> Lösung mithilfe des Mikrowellenreaktors *N*<sup>4</sup>,*N*<sup>6</sup>-Dimethyl-2-R-pyrimidin-4,6-diamin erfolgreich hergestellt. Im letzten Schritt wurde durch doppelte Deprotonierung und anschließendem Zusatz von R<sub>2</sub>PCI der gewünschte Ligand erhalten.

## 4.2 Komplexbildung

Erste Versuche mit PCP-Pyrim<sup>Me,NMe-*i*Pr</sup> wurden analog dem Standard Benzol PCP System mit CoCl<sub>2</sub>, VCl<sub>3</sub>·3THF, CrCl<sub>3</sub>·3THF durchgeführt. Mit CoCl<sub>2</sub> wurde ein türkiser Feststoff erhalten, was auf eine zweifache Koordination rückschließen lässt. Vanadium und Chrom führten unter denselben Bedingungen zu einer definierten Verbindung. Jedoch konnte zur Charakterisierung bis jetzt nur die Evans Methode verwendet werden, mit welcher lediglich bestätigt wurde, dass beide Komplexe in Oxidationsstufe 3 vorliegen. Aufgrund der guten Löslichkeit dieser Komplexe konnten keine Einkristalle gezüchtet werden.

Aufgrund der besseren CH-Aktivierung von Nickel konnte **IV.a** mit NiCl<sub>2</sub> in Gegenwart von TEA die gewünschten Ni PCP's **2** in Ausbeuten von 77 % erhalten werden.

PCP-Pyrim<sup>Ph,NMe-*i*Pr</sup> wurde als Ligand für alle basischen Reaktionen ausgeschlossen. In Gegenwart von *n*BuLi kommt es aufgrund des *ortho* Effektes, zur Stabilisierung des lithiierten Liganden am Phenylring. Eine vollständige direkte Lithiierung des Liganden an dieser Position kann jedoch aufgrund von weiteren Experimenten ausgeschlossen werden.

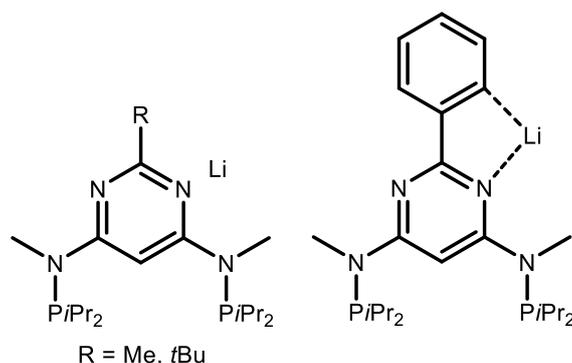


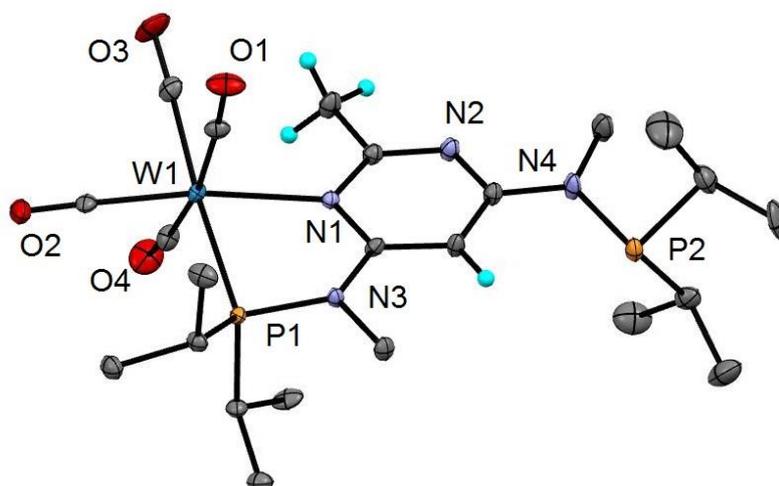
Abbildung 50: *Ortho* Effekt durch den Pyrimidinring

## 4.3 Einkernige PCP-Pyrimidin Komplexe

Analog zu den Arbeiten von *S. Aguiar* wurden die neuen Liganden **IV.a** – **IV.c** mit den jeweiligen M(CO)<sub>6</sub> (M = Cr, Mo, W) umgesetzt. Unter Inertbedingungen wurden diese mit einem Äquivalent Ligand in MeCN für 12 h bei 110 bis 140 °C solvothermal umgesetzt. Die Produkte wurden dabei mit einer Ausbeute von 45 - 55 % als gelbe Feststoffe ohne weitere Aufarbeitung erhalten. Ein generelles Problem stellte jedoch

die gute Löslichkeit dieser Komplexe in *n*-Pentan da, weshalb die Ausbeuten trotz des vollständigen Umsatzes geringer ausfielen.

Die Verbindungen konnten sehr gut über  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{31}\text{P}$  NMR Spektroskopie sowie IR, MS und X-Ray vollständig charakterisiert werden. Im Folgenden wird diese in den Abbildungen näher erörtert.



**Abbildung 51:** Kristallstruktur von  $[\text{W}(\kappa^2\text{P},\text{N}\text{-Pyrim}^{\text{Me},\text{NMe}}\text{-}i\text{Pr})(\text{CO})_4]$  (1) gezeigt mit 50% thermischen Ellipsoiden. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ( $^\circ$ ): W1-N1 2.306(2), W1-P1 2.4731(6), P1-N3 1.720(2), P2-N4 1.745(2), C1-H1 0.960, C20-W1 2.020(3), C21-W1 1.956(2), C22-W1 1.982(3), C23-W1 2.033(3), P1-W1-N1 74.49(5), P1-W1-C22 174.41(8), C20-W1-C23 169.0(1), C21-W1-N1 169.50(9), C22-W1-P1 174.41(8).

Wolfram bildet ein oktaedrisches Koordinationszentrum. Der Winkel von P1-W-N1 beträgt  $74.49(5)^\circ$ . Der Abstand von W1 zu N1 beträgt  $2.306(2)$  Å und von W1 zu P1  $2.4731$  Å. Der Abstand von C1 zu H1 beträgt  $0.960$  Å, welcher dem üblichen Abstand eines nicht aktivierten Kohlenwasserstoffs ( $1.08$  Å in  $\text{C}_6\text{H}_6$ ) entspricht. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ist neben dem Komplexpeak bei  $126.04$  mit einer geminalen Kopplungskonstante von  $124.23$  Hz, noch ein kleiner breiter Peak bei  $70.84$  ppm zu sehen, welcher den freien Phosphorarm zeigt. Das  $^1\text{H}$  NMR zeigt ebenfalls die Charakteristika des entstandenen  $\kappa^2\text{-P},\text{N}$  Komplexes. So erscheint das  $\text{PymH}^5$  Signal als ein breites Singulett bei  $6.51$  ppm. Im  $^1\text{H}$  NMR von  $[\text{W}(\kappa^3(\text{P},\text{C},\text{P}\text{-PCP}^{\text{NMe}}\text{-}i\text{Pr})(\text{CO})_3(\text{H}))]$  **1** ist in diesem Bereich kein Signal vorhanden, stattdessen erscheint ein Hydridsignal bei  $-5.75$  ppm als ein Dublett von Dublett bei  $-40$   $^\circ\text{C}$ .<sup>35</sup> Die drei Methylgruppen des Liganden erscheinen aufgrund der unterschiedlichen chemischen Umgebungen im  $^1\text{H}$  NMR als drei verschiedene Signale bei  $3.05$ ,  $3.02$  und  $2.97$  ppm. Die *i*Pr-Gruppen am Phosphor liefern zwei verschiedene Signale bei  $2.45$  und  $2.19$  ppm. Die CO Signale sind im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR als 2 Dubletts bei  $211.7$  und  $204.3$  ppm

mit einer Kopplungskonstante von 5.0 und 7.5 Hz und zwei Singulets bei 210.0 und 209.8 ppm zu sehen, dies spricht für die vier gebundenen CO Liganden am Metallzentrum.

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR von  $[\text{Mo}(\kappa^2P,N\text{-Pyrim}^{\text{Me,NMe-}i\text{Pr}})(\text{CO})_4]$  **2.a** ist das Signal für den freien Phosphorarm bei 70.46 ppm und der Komplexpeak bei 133.97 ppm. Im  $^1\text{H}$  NMR liegt  $\text{PymH}^5$  bei 6.48 ppm, die drei Methylgruppen sind getrennt bei 3.04, 2.95 und 2.78 und die CH vom  $i\text{Pr}$  bei 2.47 und 2.18 ppm.

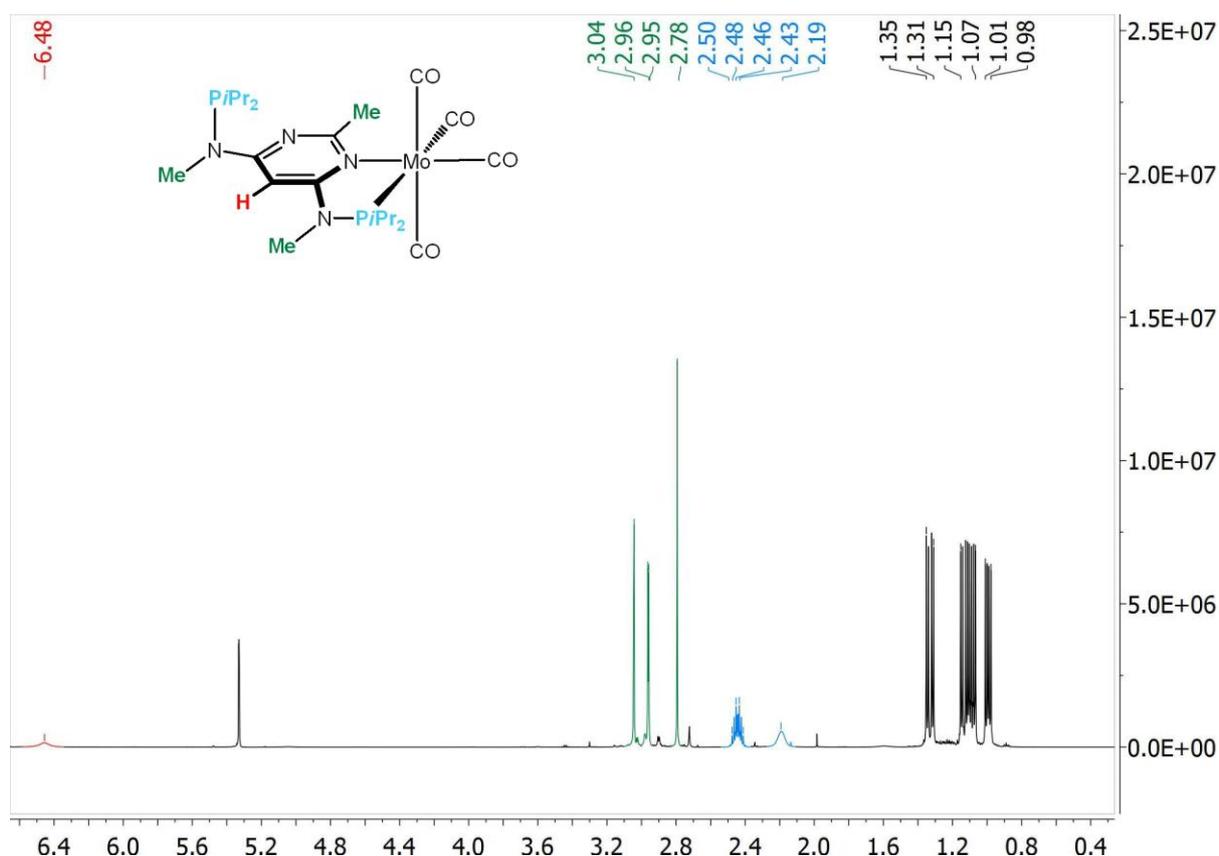


Abbildung 52:  $^1\text{H}$  NMR von  $[\text{Mo}(\kappa^2P,N\text{-Pyrim}^{\text{Me,NMe-}i\text{Pr}})(\text{CO})_4]$  (**2.a**)

Die CO Liganden erscheinen im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  als zwei Dubletts bei 221.8 und 209.5 ppm mit einer Kopplungskonstante von 7.8 und 8.9 Hz und zwei Singulets bei 215.8 und 215.5 ppm. Ebenfalls sind zwei breite Banden bei 1875 und 1835  $\text{cm}^{-1}$  im IR vorhanden. Von **2.a** wurde ein negatives ESI-MS Spektrum aufgenommen. Für die Messungen musste NaCl zugesetzt werden für die bessere Ionisation. Der  $[\text{M}+\text{Cl}]^-$  Peak ist im Spektrum bei 628.9.

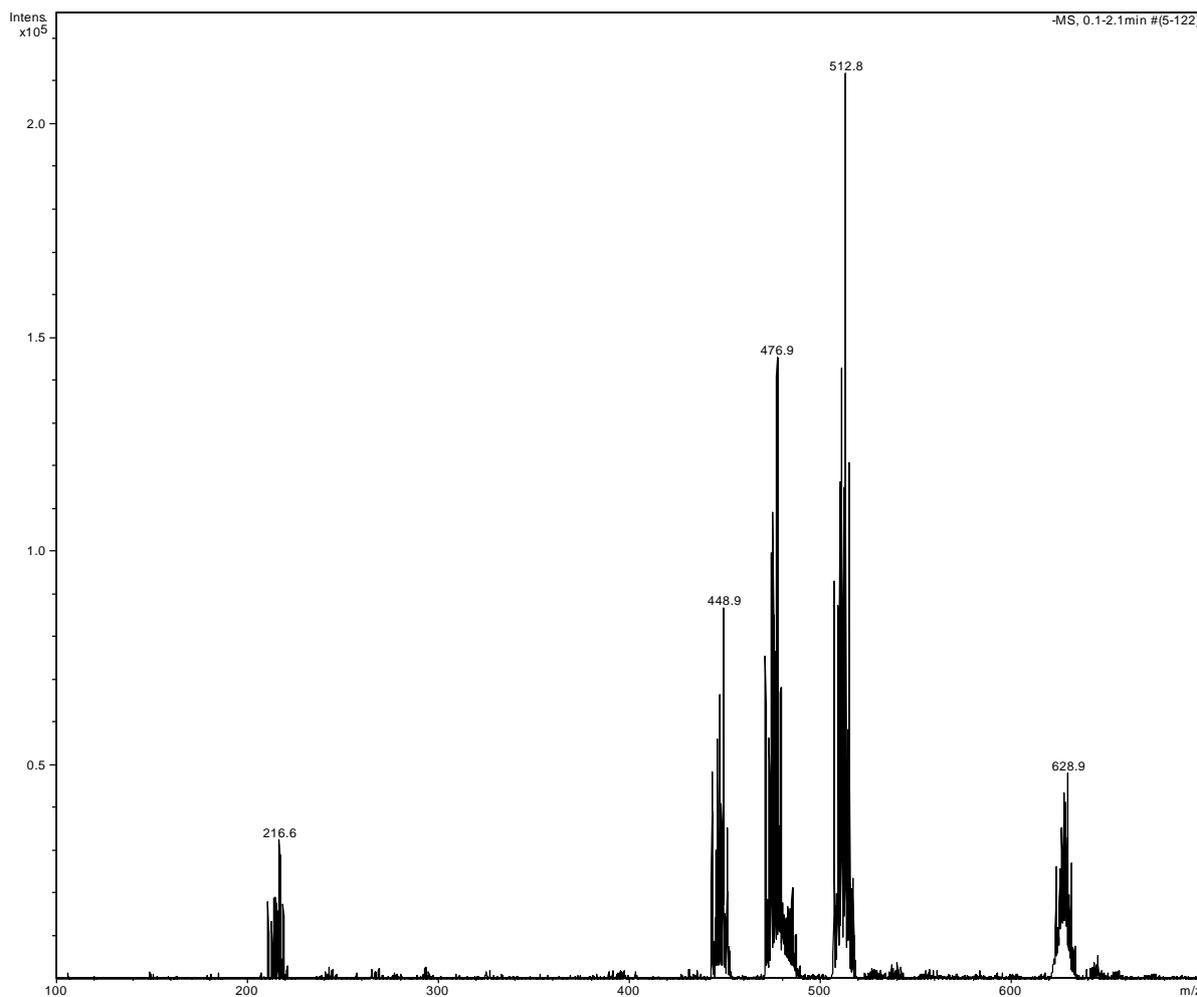


Abbildung 53: ESI-MS von  $[\text{Mo}(\kappa^2\text{P},\text{N-Pyrim}^{\text{Me,NMe}}\text{-iPr})(\text{CO})_4]$  (2.a)

Des Weiteren sind mehrere Peaks mit, abfallender Intensität, bei 512.8, 476.9 und 448.9 zu sehen. Der Massenverlust von 628.9 zu 512.8 mit 116.1 ist die Abspaltung der  $i\text{Pr}_2\text{P}$ , 512.8 zu 476.9 der Verlust von  $\text{Cl}^-$  (35.9) und 476.9 zu 448.9  $\text{CO}$  (28). Aufgrund der abfallenden Intensität wird angenommen, dass es zuerst zu einem Abspalten des nicht koordinierenden  $i\text{Pr}_2\text{P}$  kommt, gefolgt von  $\text{Cl}^-$  ( $\text{NaCl}$ ) und anschließend  $\text{CO}$ .

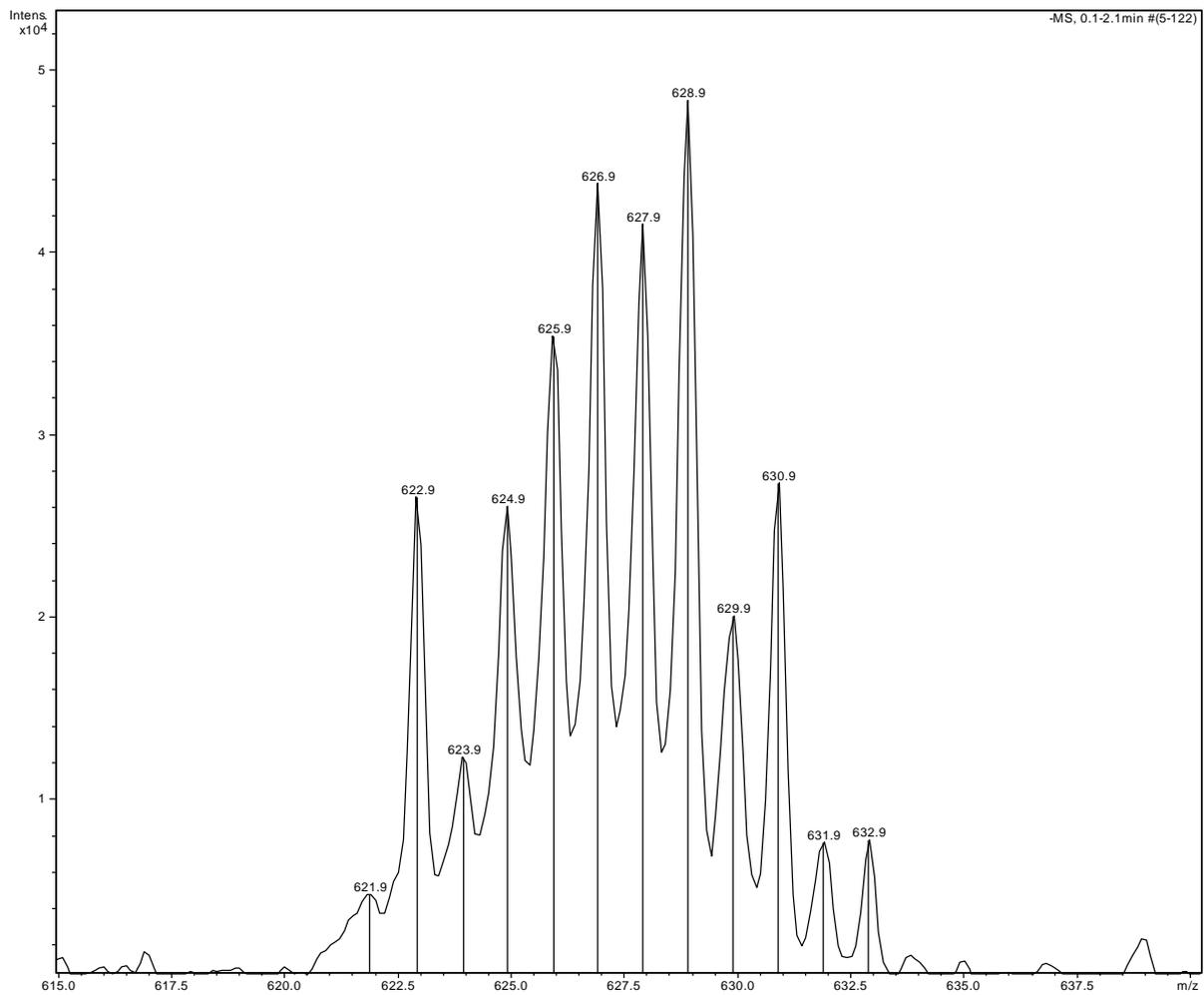


Abbildung 54: Isotopenmuster von [M+Cl]<sup>-</sup> von [Mo(κ<sup>2</sup>P,N-Pyrim<sup>Me,NMe-*i*Pr)(CO)<sub>4</sub>]</sup>

Das in Abbildung 54 gezeigte breite Isotopenmuster des [M+Cl]<sup>-</sup> Peaks entspricht dem theoretisch berechneten.

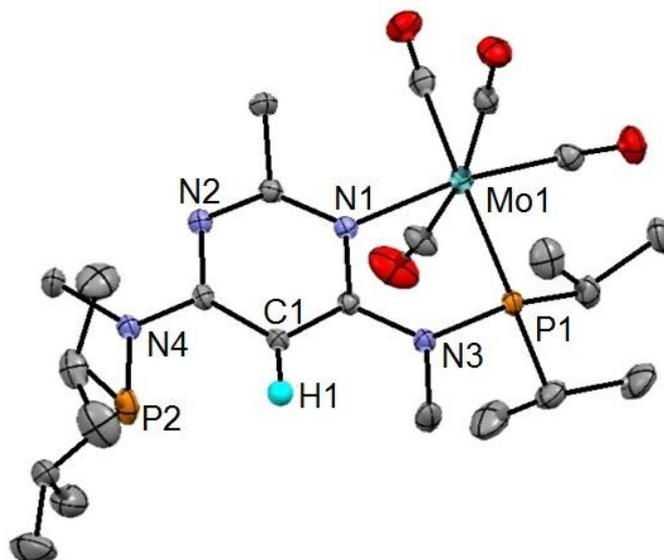


Abbildung 55: Kristallstruktur von  $[\text{Mo}(\kappa^2P,N\text{-Pyrim}^{\text{Me,NMe-}i\text{Pr}})(\text{CO})_4]$  (**2.a**) gezeigt mit 50% thermischen Ellipsoiden. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): Mo-N1 2.341(2), Mo1-P1 2.4776(5), P1-N3 1.716(2), N4-P2 1.732(2), C1-H1 0.960, C20-Mo1 2.024(2), C21-Mo1 1.961, C22-Mo1 1.985(2), C23-Mo1 2.048(2), P1-Mo1-N1 75.33(4), P1-Mo1-C22 178.18(6), C20-Mo1-C23 168.87(9), C21-Mo1-N1 169.02(7), C22-Mo1-P1 178.18(6).

**2.a** bildet ebenfalls einen oktaedrischen Komplex (Abbildung 55). Der Winkel von P1-Mo-N1 beträgt  $75.33^\circ$ . Dies entspricht ungefähr den P1-W-N1 Winkel von **1**. Der Abstand von Mo1 zu N1 beträgt 2.341(2) Å von Mo1 zu P1 2.4776(5) Å.

Von  $[\text{Cr}(\kappa^2P,N\text{-Pyrim}^{\text{Me,NMe-}i\text{Pr}})(\text{CO})_4]$  **3** wurde keine Kristallstruktur erhalten. Jedoch kann aufgrund der unterschiedlichen Signale der Methylgruppen bei 3.02, 2.94 und 2.85 ppm und *i*Pr-Gruppe bei 2.55 und 2.15 ppm im  $^1\text{H}$  NMR und im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR bei 69.67 ppm der freie Arm bestätigt werden. Anders als bei **1** und **2.a** erscheinen für die CO Liganden von **3** drei Dubletts bei 229.0, 225.7 und 220.5 ppm im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (Abbildung 56).

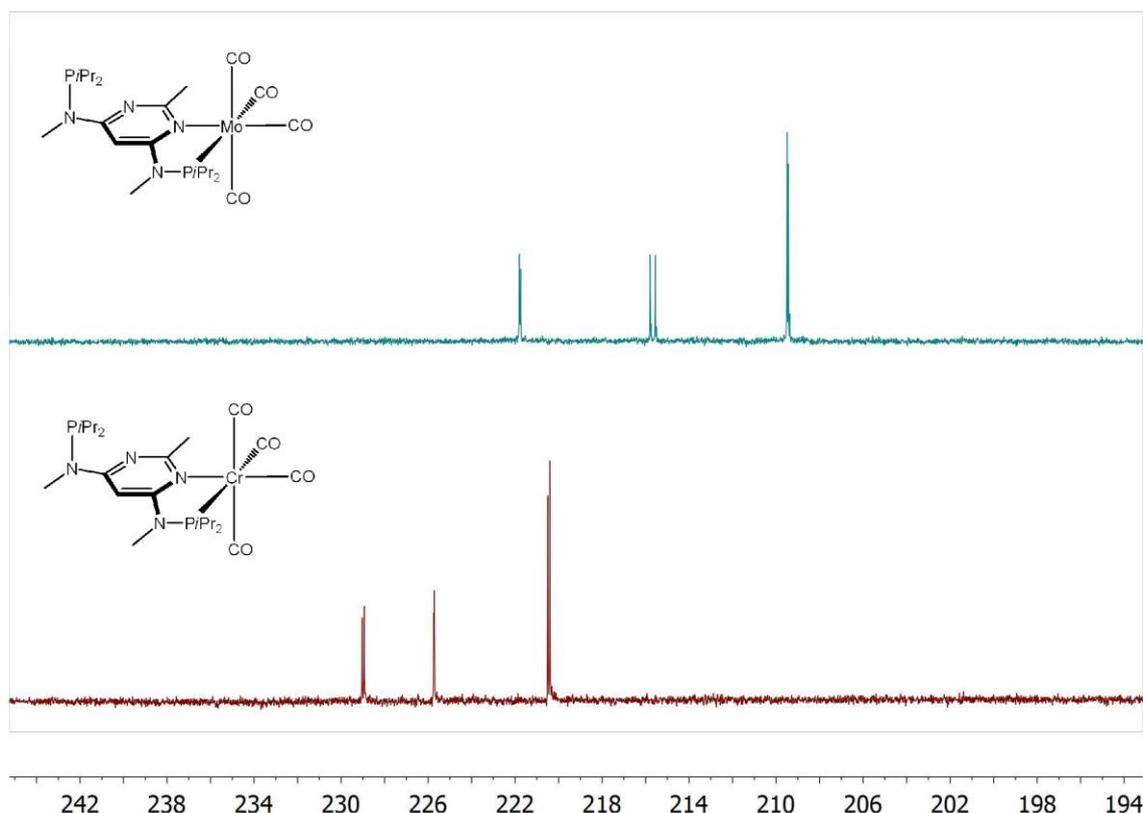


Abbildung 56: Vergleich der CO Signale im  $^{13}\text{C}$  NMR von  $[\text{Mo}(\kappa^2\text{P},\text{N-Pyrim}^{\text{Me,NMe-}i\text{Pr}})(\text{CO})_4]$  (2.a) und  $[\text{Cr}(\kappa^2\text{P},\text{N-Pyrim}^{\text{Me,NMe-}i\text{Pr}})(\text{CO})_4]$  (3)

Die Liganden-Systeme **IV.a** und **IV.b** führten zu der Schlussfolgerung, dass die gebildeten  $\kappa^2$ -P,N Komplexe energetisch deutlich günstiger sind als ein  $\kappa^3$ -P,C,P. Daher wurde die sterisch anspruchsvollere *t*Bu - Gruppe am Ringsystem in *para* Position zum Metallzentrum eingeführt.

**IV.b** wurde mit  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  zum  $[\text{Mo}(\kappa^2\text{P},\text{N-Pyrim}^{\text{Ph,NMe-}i\text{Pr}})(\text{CO})_4]$  **3.b** umgesetzt. Neben dem einkernigen  $\kappa^2$ -P,N ist der zweikernige Komplex  $[\mu^2-(\kappa^2\text{P},\text{N-Pyrim}^{\text{Ph,NMe-}i\text{Pr}})\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]$  **IV.b** simultan entstanden. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ist neben dem Signal für den freien Phosphorarm bei 71.2 ppm und dem Signal für den einkernigen Komplex **IV.a** bei 132.19 ppm auch das Signal für den zweikernigen Komplex **IV.b** bei 135.45 ppm vorhanden. Dies ist mit der hohen Reaktivität von  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  zu erklären, welches sehr einfach den  $\text{Mo}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{CO})_3$  bildet. Die negative ESI-MS zeigt einen schwachen  $[\text{M}+\text{Cl}]^-$  Peak bei 656.2.

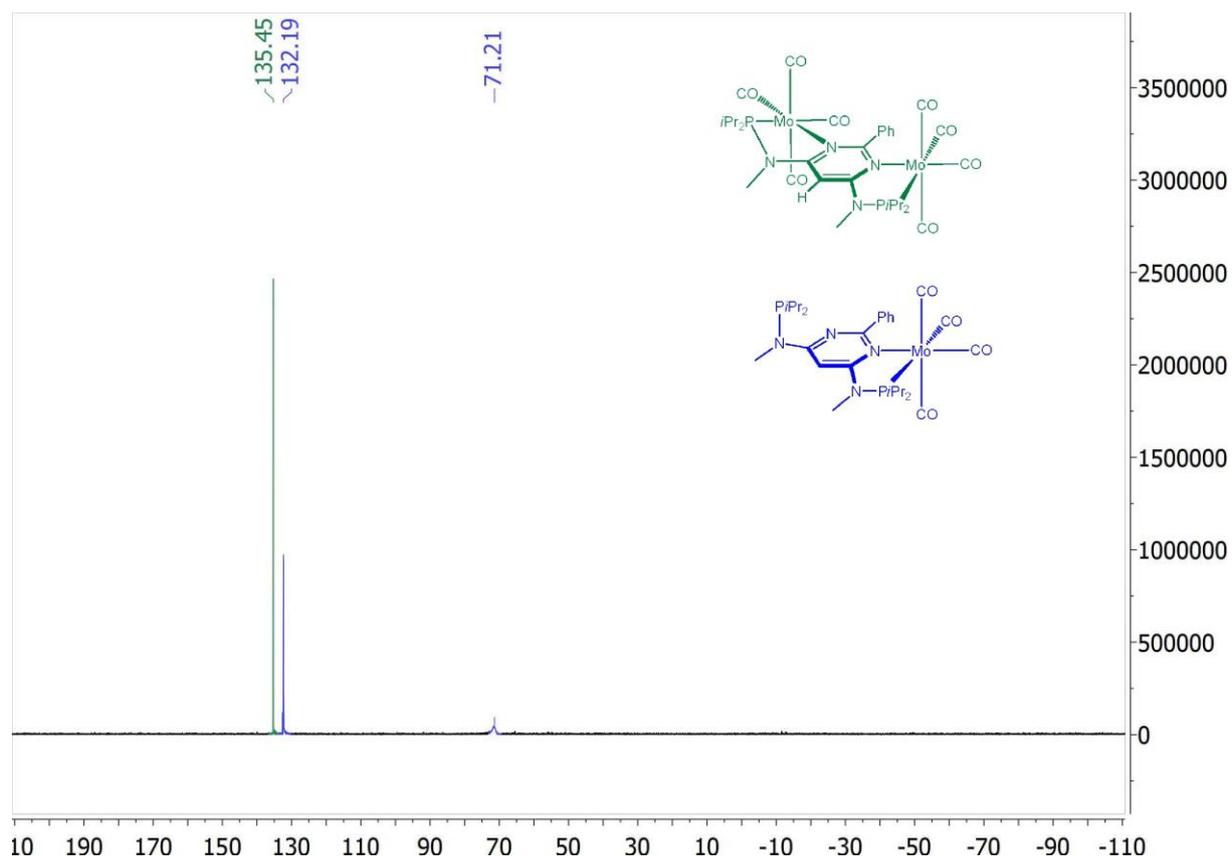


Abbildung 57:  $^1\text{H}$  NMR von der Umsetzung von 4.b mit einem Äquivalent  $\text{M}(\text{CO})_6$

#### 4.4 Binukleare Komplexe

Erste Versuche zeigten, dass die PCP Pyrimidinliganden mit einer kleinen bis mittleren anspruchsvollen Gruppe in *para* Position zum Metallzentrum am Ringsystem einen einkernigen  $\kappa^2\text{-P,N}$  Komplex bilden. Die Reaktionen mit zwei Äquivalenten  $\text{M}(\text{CO})_6$  ( $\text{M} = \text{Cr, Mo, W}$ ) bildeten zweikernige  $[\mu^2-(\kappa^2P,N\text{-Pyrim}^{\text{R,NMe-}i\text{Pr}})\{M(\text{CO})_4\}_2]$  Komplexe. Durch umsetzen eines  $[M^1(\kappa^2P,N\text{-Pyrim}^{\text{R,NMe-}i\text{Pr}})(\text{CO})_4]$  Komplexes mit einem Äquivalent  $M^2(\text{CO})_6$  ( $M^2 = \text{Cr, Mo, W}$ ) konnten auch gemischte zweikernige  $[\mu^2-(\kappa^2P,N\text{-Pyrim}^{\text{R,NMe-}i\text{Pr}})\{M^1(\text{CO})_4M^2(\text{CO})_4\}]$  Komplexe generiert werden.

Im Gegensatz zu der Synthese von mononuklearen Komplexe entstand bei den binuklearen Komplexen eine gelbe Suspension während der Reaktion. Die zweikernigen Komplexe waren deutlich schlechter löslich und konnten somit gut abgetrennt werden. Mit dem ersten erhaltenen binuklearen Komplex  $[\mu^2-(\kappa^2P,N\text{-Pyrim}^{\text{Me,NMe-}i\text{Pr}})\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]$  **4.b** konnte im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (ein Peak bei 137.07 ppm) die Zweifachkoordination bestätigt werden. Über die Signale der  $\text{N}^{\text{Me-}}$ -Gruppe bei 3.29

ppm und der *i*Pr-Signale sowie dem PymH<sup>5</sup> Signal bei 5.48 ppm konnte mittels <sup>1</sup>H NMR ebenfalls die Koordination bestätigt werden.

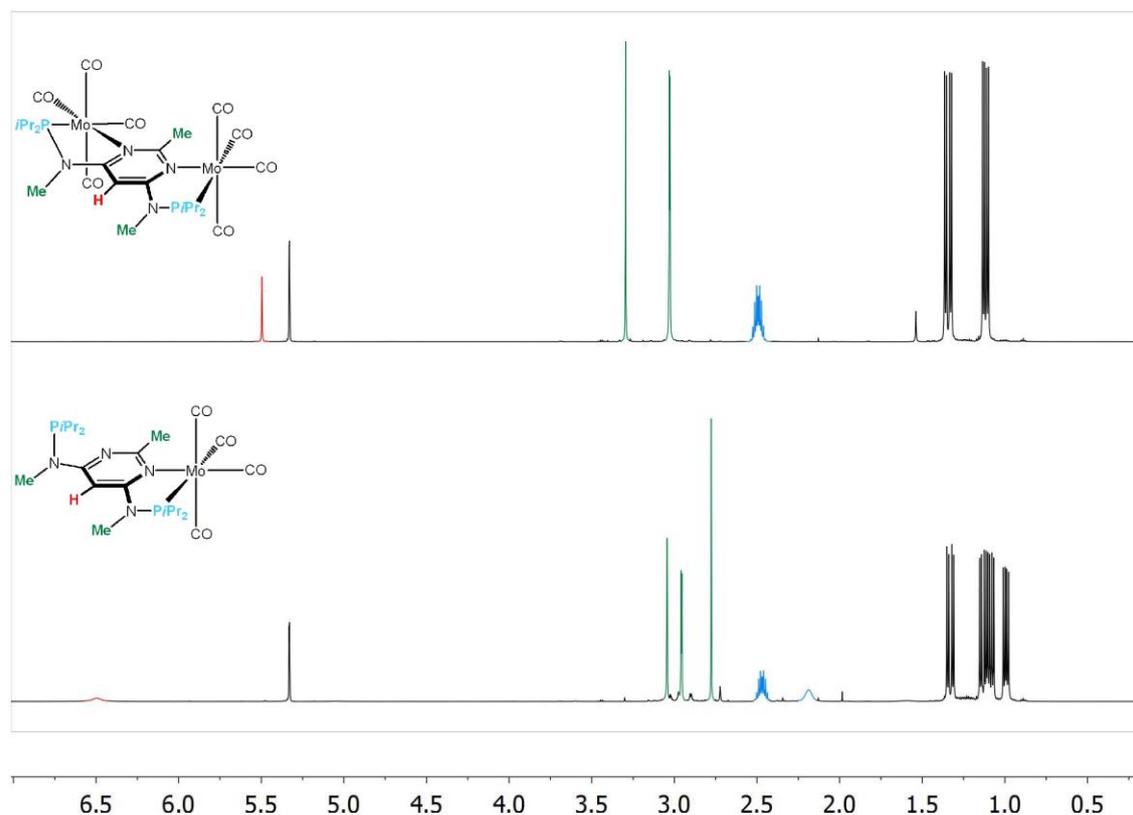


Abbildung 58: Vergleich von <sup>1</sup>H NMR von  $[\mu^2-(\kappa^2P,N\text{-Pyrim}^{\text{Me,NMe}}\text{-iPr})\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]$  (4.a) und  $[\text{Mo}(\kappa^2P,N\text{-Pyrim}^{\text{Me,NMe}}\text{-iPr})(\text{CO})_4]$  (2.a)

Im <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR sind, wie bei den einkernigen Komplexen, zwei CO Signale als Dubletts bei 222.2 und 209.4 ppm mit einer Kopplungskonstante von 8.6 und 9.0 Hz und zwei Singulets bei 214.7 und 214.5 ppm vorhanden.

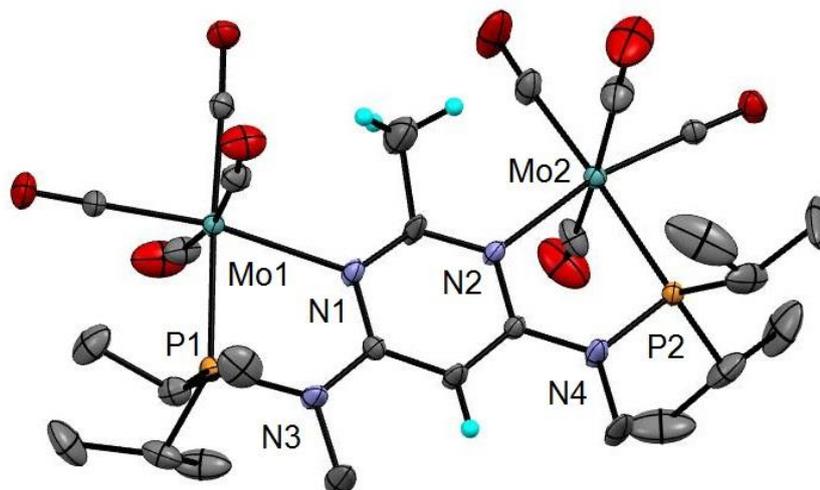


Abbildung 59: Kristallstruktur von  $[\mu^2-(\kappa^2P,N\text{-Pyrim}^{\text{Me,NMe}}\text{-iPr})\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]$  (**4.a**) gezeigt mit 50% thermischen Ellipsoiden. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): Mo1-N1 2.372(1), Mo2-N2 2.378(1), Mo1-P1 2.474(7), Mo2-P2 2.465(6), Mo1-C1 3.444(5), Mo2-C1 3.448(4), P1-Mo1-N1 75.26(4), P2-Mo2-N2 75.00(4)

Beide Molybdänzentren haben eine oktaedrische Koordinationsgeometrie. Der Abstand von Mo1 zu N1 und Mo2 zu N2 beträgt 2.372(1) Å und 2.378(1) Å, von P1 zu Mo1 2.474(7) und P2 zu Mo2 2.465(6) Å. Der Abstand von Mo1 zu C1 mit 3.444(5) und Mo2 zu C1 mit 3.448(4) zeigt, dass beide Metalle ungefähr gleich stark koordinieren. Die Winkel P1-Mo1-N1 und P2-Mo2-N2 sind mit 75.26(4)° und 75.00(4)° nahezu ident.

Im negativen ESI-MS wurde ein  $[\text{M}+\text{Cl}]^-$  von 835.2 erhalten. Da beide Phosphine jeweils an einem Molybdänzentrum binden, kommt es zu keiner Abspaltung der  $i\text{Pr}_2\text{P}$ -Gruppe, womit der  $[\text{M}+\text{Cl}]^-$  Peak eine um einen Faktor 10 höhere Intensität hat als der einkernige Molybdänkomplex **2.a**. Jedoch ist die Intensität aufgrund des breiten Isotopenmusters, sowie bei **2.a** relativ niedrig.

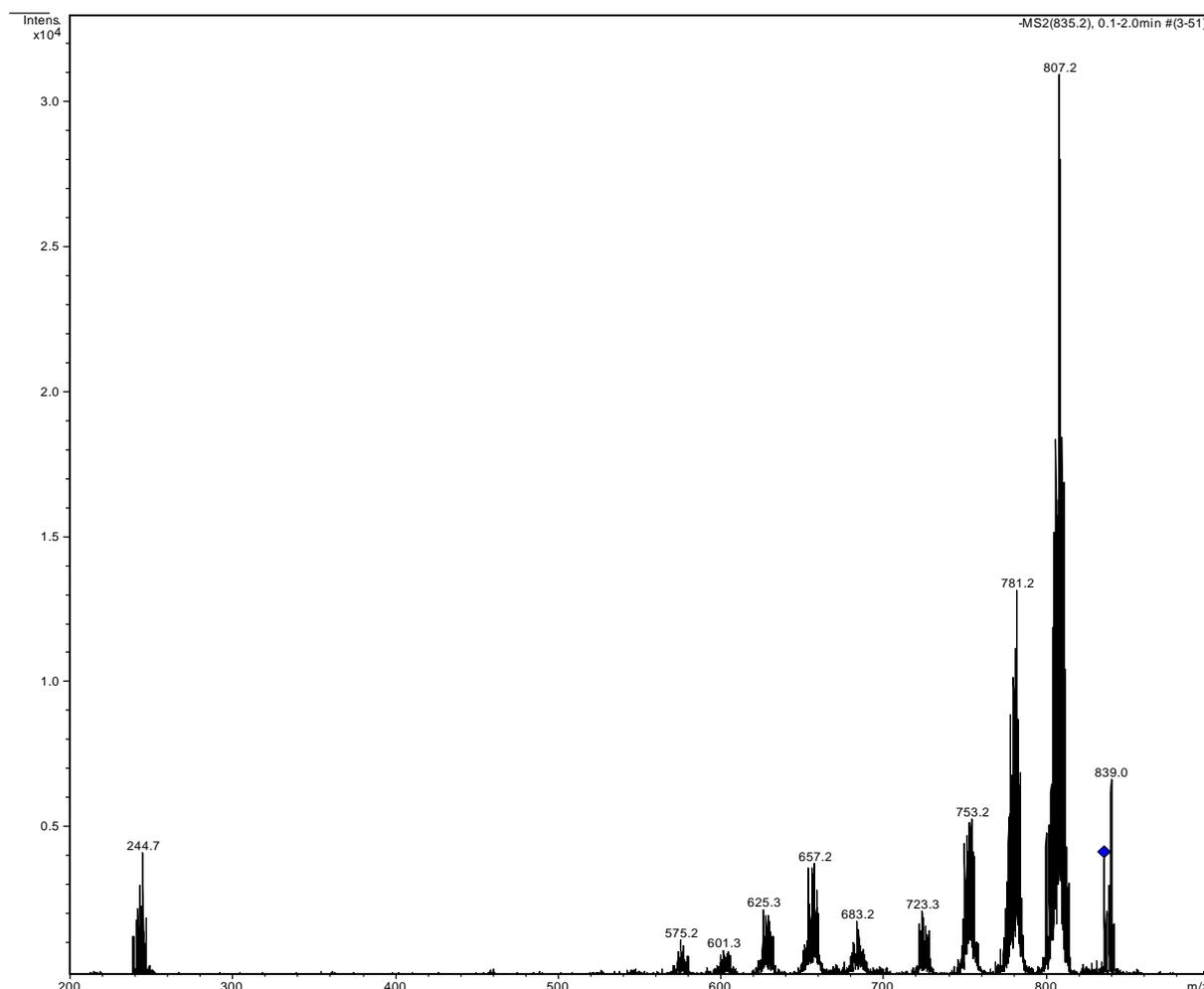


Abbildung 60: MS/MS von  $[\mu^2-(\kappa^2P,N\text{-Pyrim}^{\text{Me,NMe}}\text{-iPr})\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]$  (4.a)

Das MS/MS zeigt mehrere Massenpeaks bei 807.2, 781.2 und 754.2 mit abnehmender Intensität. Der Massenverlust von 835.2 zu 807.2 mit 28 ist die Abspaltung eines CO, 807.2 zu 781.2 und 781.2 zu 754.2 der Verlust von zwei CO (26 und 27). Der Intensitätsverlauf deutet darauf hin, dass die Abspaltung von mehreren CO mehr Energie benötigt.

Mit **IV.a** wurden zwei heterobinukleare Komplexe  $[\mu^2-(\kappa^2P,N\text{-Pyrim}^{\text{Me,NMe}}\text{-iPr})\{\text{Mo}(\text{CO})_4\text{W}(\text{CO})_4\}]$  **5** und  $[\mu^2-(\kappa^2P,N\text{-Pyrim}^{\text{Me,NMe}}\text{-iPr})\{\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{CO})_4\}]$  **6** hergestellt.

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR sind für **5** ein Peak bei 137.07, den Mo gebundene Phosphor, und ein Peak bei 133.96 ppm, den W gebundene Phosphor, vorhanden. Diese beiden unterschiedlichen Signale können einerseits aufgrund der Verschiebungen der mononuklearen Komplexe charakterisiert werden, sowie durch die Satellitensignale des NMR aktiven W mit dem Phosphor. Anders als bei **4.b** haben die Methylgruppen

am Aminstickstoff und die *i*Pr-Gruppen am Phosphor nicht mehr die gleiche chemische Umgebung. Dies ist im  $^1\text{H}$  NMR deutlich zu sehen, in dem die beiden Methylgruppen als Dubletts bei 3.04 und 2.05 ppm und die *i*Pr-Gruppen bei 2.46 und 2.18 ppm erscheinen. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  sind die erwartenden acht CO Signale als 6 Dubletts bei 222.4, 222.2, 216.4, 216.2, 210.1 und 209.4 und 2 Singulets bei 214.7 und 214.5 ppm zu sehen.

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR für **6** liegt der Peak für den Cr gebundenen Phosphor bei 152.75 ppm und den Mo gebundenen Phosphor bei 137.06 ppm. Die  $\text{N}^{\text{Me}}$  erfahren hierbei keinen Shift trotz ihrer unterschiedlichen chemischen Verschiebung im  $^1\text{H}$  NMR. Für die *i*Pr-Gruppen sind allerdings zwei unterschiedliche Signale bei 2.61 und 2.49 ppm vorhanden.

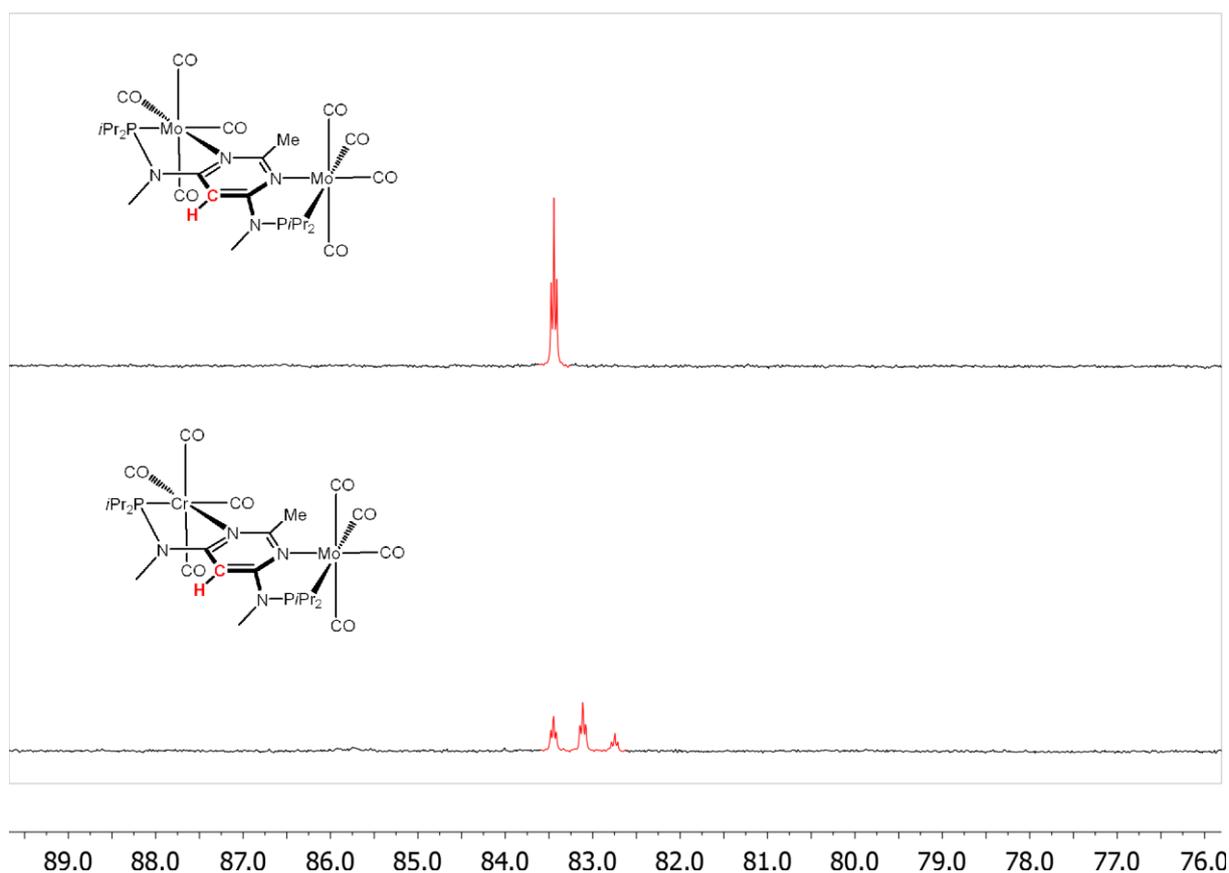


Abbildung 61: Vergleich von  $^{13}\text{C}$  NMR von  $[\mu^2-(\kappa^2\text{P},\text{N-Pyrim}^{\text{Me,NMe}}\text{-iPr})\{\text{Mo}(\text{CO})_4\}_2]$  (**4.a**) und  $[\mu^2-(\kappa^2\text{P},\text{N-Pyrim}^{\text{Me,NMe}}\text{-iPr})\{\text{Mo}(\text{CO})_4\text{Cr}(\text{CO})_4\}]$  (**6**)

Das Signal von  $\text{PymH}^5$  erscheint, im Gegensatz zu **4.b** oder den einkernigen Komplexen, als ein Triplettsignal von einem Triplettsignal bei 83.1 ppm mit einer

Kopplungskonstante von 55.7 und 5.0 Hz. Im IR sind zwei breite CO Banden bei 1875 und 1835  $\text{cm}^{-1}$  zu sehen.

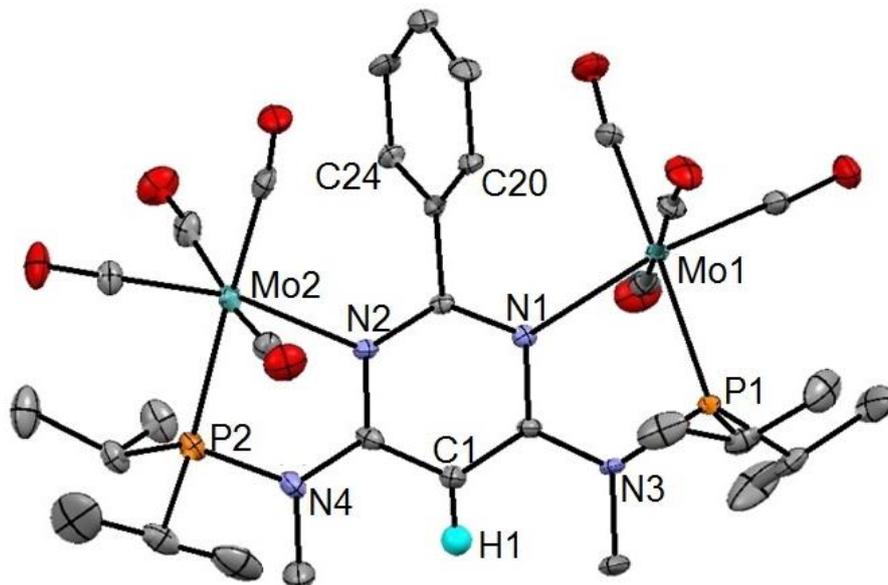


Abbildung 62: Kristallstruktur von  $[\mu^2-(\kappa^2P,N\text{-Pyrim}^{\text{Ph,NMe-}i\text{Pr}})\{\text{Mo}_2(\text{CO})_8\}]$  (4.b) gezeigt mit 50% thermischen Ellipsoiden. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): Mo1-N1 2.371(3), Mo1-P1 2.4569(8), P1-N3 1.71(2), C25-Mo1 2.028(3), C26-Mo1 1.954(3), C27-Mo1 2.026(3), C28-Mo1 2.008(3), Mo2-N2 2.371(3), Mo2-P2 2.456(1), P2-N4 1.727(3), C29-Mo2 2.049(3), C30-Mo2 1.947(3), C31-Mo2 2.036(3), C32-Mo2 2.012(3), C1-H1 0.96, C20-Mo1 3.646(3), C20-Mo2 4.139(3), C24-Mo1 4.222(3), C24-Mo2 3.735(3), P1-Mo1-N1 74.98(6), P1-Mo1-C28 173.6(1), C25-Mo1-C27 171.8(1), C26-Mo1-N1 171.0(1), P2-Mo2-N2 75.56(7), P2-Mo2-C32 175.53(9), C29-Mo2-C31 168.8(1), C30-Mo2-N2 169.3(1).

PCP-Pyrim<sup>Ph,NMe-*i*Pr</sup> **IV.b** wurde direkt mit 2 Äquivalent Mo(CO)<sub>6</sub> umgesetzt. Wie in Abbildung 62 zu sehen ist, steht der Phenylring, wie vermutet, normal zum Pyrimidinring. Beide Metallatome koordinieren oktaedrisch. Der Abstand von P1 zu Mo1 beträgt 2.4569(8) Å von P2 zu Mo2 2.456(1) Å. Die ähnlichen Distanzen zeigen, dass beide Molybdänkerne ungefähr gleich stark koordinieren. Dies ist ebenfalls durch die ähnlichen Abstände von N1 zu Mo1 mit 2.369(2) Å und N2 zu Mo2 mit 2.371(1) Å zu erkennen. Die Abstände von Mo1 zu C20 mit 4.222(3) Å, von Mo2 zu C20 mit 3.735 (3) Å, von Mo1 zu C24 mit 3.646(3) Å und von Mo2 zu C24 mit 4.139(3) Å bestätigen dies, weiters ist eine leichte Neigung des Phenylringes zu beobachten. Analog den mononuklearen Komplexen beträgt der Abstand C1 zu H1 0.960 Å. Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR zeigt nur einen Peak bei 135.40 ppm. Im <sup>1</sup>H NMR sind die Signale für die Methylgruppen und das CH der *i*Pr-Gruppe, wie bei **4.a** und **6** äquivalent. Die CO Liganden erscheinen bei 222.4 und 209.2 ppm als Dubletts mit einer Kopplungskonstante von 8.4 und 9.3 Hz und bei 209.1 und 208.8 als Singulett

im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR. Das negative ESI-MS zeigt den  $[\text{M}+\text{Cl}]^-$  Peak von **4.b** bei 897 m/z. Das MS/MS zeigte, dass es zu keiner Abspaltung der CO kommt.

## 4.5 PCP Pyrimidinkomplexe

Pyrim<sup>tBu,NMe-*i*Pr</sup> **IV.c** bildete mit den Metallcarbonylen der 6. Gruppe die gewünschten  $\kappa^3\text{-P,C,P}$  und  $\kappa^3\text{-P,CH,P}$  Komplexe.

Die Reaktion von **IV.c** mit  $\text{W}(\text{CO})_6$  wurde entsprechend der Reaktionen mit **IV.a** und **IV.b** durchgeführt. Analog dem Benzolsystem bildet das Pyrimidin mit Wolfram einen Hydrid PCP Pincer Komplex. Bei Chrom und Molybdän wurde Toluol<sub>abs.</sub> anstatt MeCN<sub>abs.</sub> verwendet, was zu deutlich besseren Ergebnisse geführt hat, aufgrund der Temperaturerhöhung auf 180 °C. Chrom bildet einen pseudo-Pincer Komplex  $[\text{Cr}(\kappa^3\text{P,CH,P-Pyrim}^{\text{tBu,NMe-*i*Pr}})(\text{CO})_3]$  **8** mit einer agostischen CH-Bindung. Molybdän bildet einen pseudo-Pincer Komplexes  $[\text{Mo}(\kappa^3\text{P,CH,P-Pyrim}^{\text{tBu,NMe-*i*Pr}})(\text{CO})_3]$  **9.a** mit einer agostischen C<sub>Aryl</sub>-H-Bindung und simultan einen Hydridkomplex  $[\text{Mo}(\kappa^3\text{P,C,P-Pyrim}^{\text{tBu,NMe-*i*Pr}})(\text{CO})_3(\text{H})]$  **9.b**. Dies konnte anhand der zwei unterschiedlichen Kristallstrukturen und mittels  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  NMR ermittelt werden. Die Komplexe **9.a** und **9.b** konnten jedoch nicht getrennt voneinander hergestellt bzw. getrennt werden. Die Reaktion wurde bei höheren Temperaturen von 140 bis 180 °C mit verschiedenen Reaktionszeiten getestet um das Gleichgewicht zu verschieben. Es wurde vermutet, dass mit höherer Temperatur die Bildung des thermodynamisch stabileren Komplexes **9.b** bevorzugt ist. Keine der gewählten Bedingungen führte zur Bildung des einzelnen Hydridkomplexes. Obwohl es bei der Reaktion zu einer simultanen Bildung von **9.a** und **9.b** kommt, zeigen die Ergebnisse, dass die erhöhte CH Azidität zu einer leichteren C-H Aktivierung führt. Allerdings liefert der Pyrimidinligand nicht das optimale Ergebnis.

Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR von  $[\text{W}(\kappa^3\text{P,C,P-Pyrim}^{\text{tBu,NMe-*i*Pr}})(\text{CO})_3(\text{H})]$  **7** sind zwei Dubletts bei 139.04 und 121.70 ppm mit einer geminalen Kopplungskonstante von 84.8 Hz vorhanden. Dieser Wert ist indikativ für Phosphoratome, welche in einer gegenseitigen *trans* Position zueinander stehen. Das Dublett ergibt sich aus der Struktur des Komplexes. In Abbildung 63 ist zu erkennen, dass das Hydrid H etwas zur Seite geschoben ist, wodurch die beiden Phosphine nicht mehr die gleiche chemische Umgebung haben und somit das Dublettsignal im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR entsteht. Das Hydridsignal im  $^1\text{H}$  NMR liegt bei -4.93 bis -5.23 ppm, was ungefähr im Bereich

des Benzolanalogas liegt. Im  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR sind das Dublett bei 208.5 und das Triplet 201.0 ppm zu erwähnen, welche die Carbonylkohlenstoffe in *cis* und *trans* Stellung in einem Verhältnis von 1:2 zum *ipso* Kohlenstoff zeigen. Im IR Spektrum erscheinen für die CO Liganden drei Absorptionsbanden bei 2069, 2014 und 1999  $\text{cm}^{-1}$  für symmetrische Schwingung und zwei bei 1914 und 1866  $\text{cm}^{-1}$  für die asymmetrische Schwingung, welche typisch für eine *mer* Anordnung von CO ist.

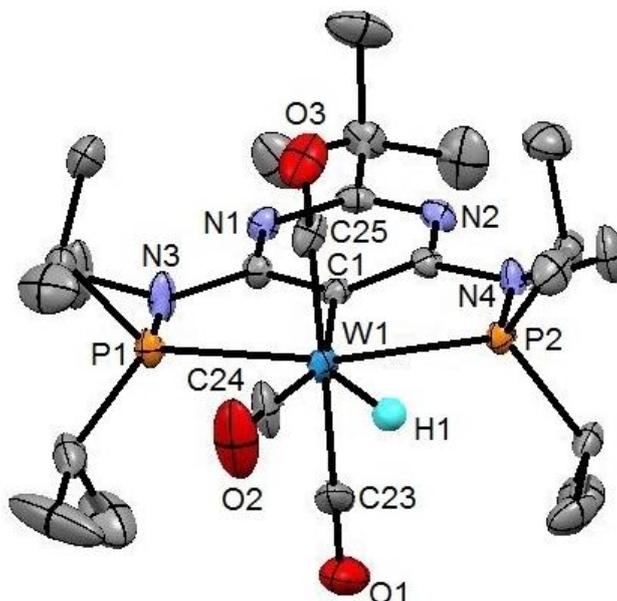


Abbildung 63: Kristallstruktur von  $[\text{W}(\kappa^3\text{P,C,P-Pyrim}^{\text{tBu,NMe-}i}\text{Pr})(\text{CO})_3(\text{H})]$  (7) gezeigt mit 50% thermischen Ellipsoiden. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): W1-P1 2.4781(7), W1-P2 2.5007(7), W1-C1 2.214(2), W1-C23 2.030(3), W1-C24 1.97(2), W1-C25 2.010(3), W1-H1 1.77(4), P1-W1-P2 149.14(2), C23-W1-C25 178.2(1), C23-W1-C24 80.2(5), C1-W1-C24 158.2(2).

Die Koordinationsgeometrie um das Wolframzentrum kann am besten als ein verzerrtes überdachter Oktaeder beschrieben werden, in welchem ein Hydridligand die überdachte Position einnimmt. Die W-C1  $\sigma$ -Bindung beträgt 2.214(2) Å. Das Carbonyl, welches *trans* zum Kohlenstoff C1 steht, ist ein wenig mehr zu einem Phosphin Liganden geschoben, damit das Hydrid H1 genügend Platz hat. Der Abstand vom Carbonyl Kohlenstoff C24 zu H1 beträgt 1.73(4) Å. Obwohl es eine annähernd lineare Bindung von W1-C24-O2 mit einem Winkel von 177.20° gibt, ist keine signifikante Bindungsinteraktion zwischen dem Hydrid und dem angrenzenden Carbonyl C Atom zu erkennen.

Der Komplex **8** zeigt im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ein Singulett bei 166.06 ppm. Im  $^1\text{H}\text{-}^{13}\text{C}$  Korrelationspektrum (Abbildung 64) ist eine deutliche Interaktion zwischen dem

PymH<sup>5</sup> Kohlenstoffatom bei 52.6 ppm und dem H1 bei -1.60 ppm für die agostische C<sub>Aryl</sub>-H Bindung zu erkennen.

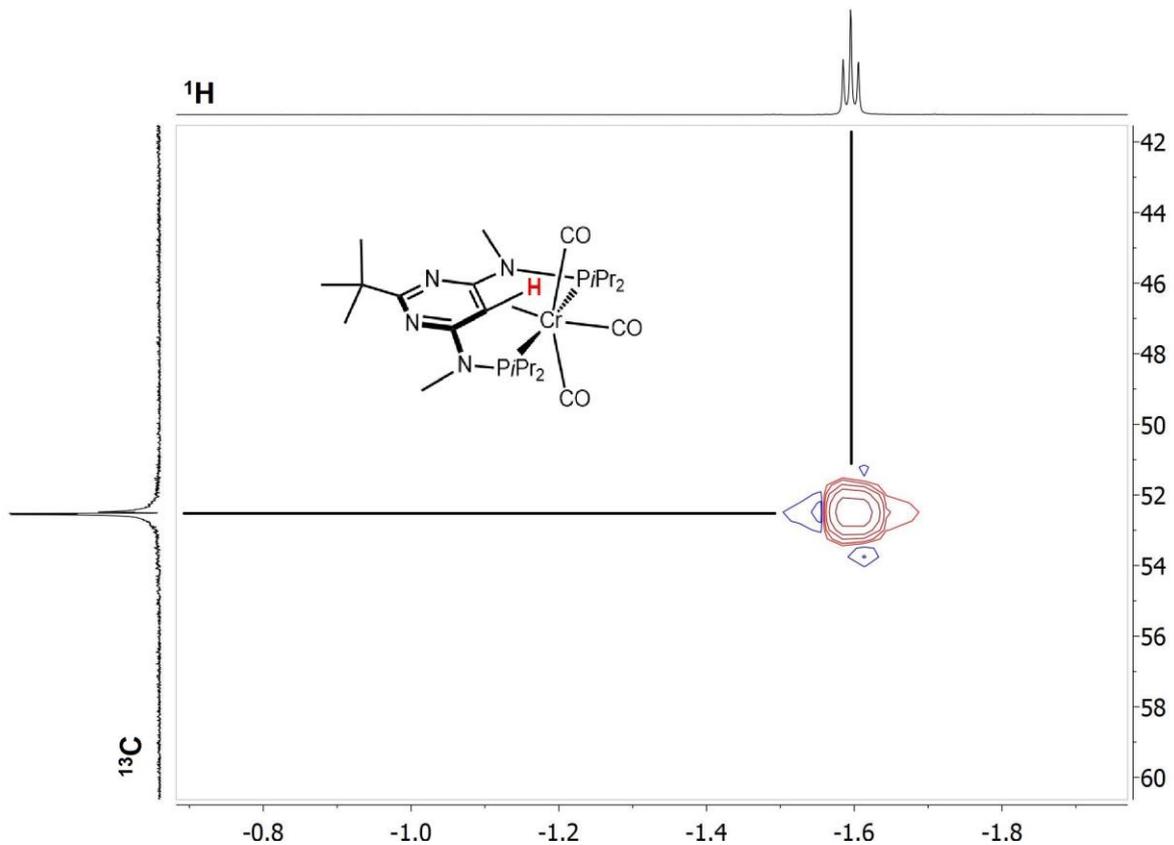


Abbildung 64: HSQC von  $[\text{Cr}(\kappa^3\text{P,CH,P-Pyrim}^{\text{tBu,NMe-}t\text{Pr}})(\text{CO})_3]$  8

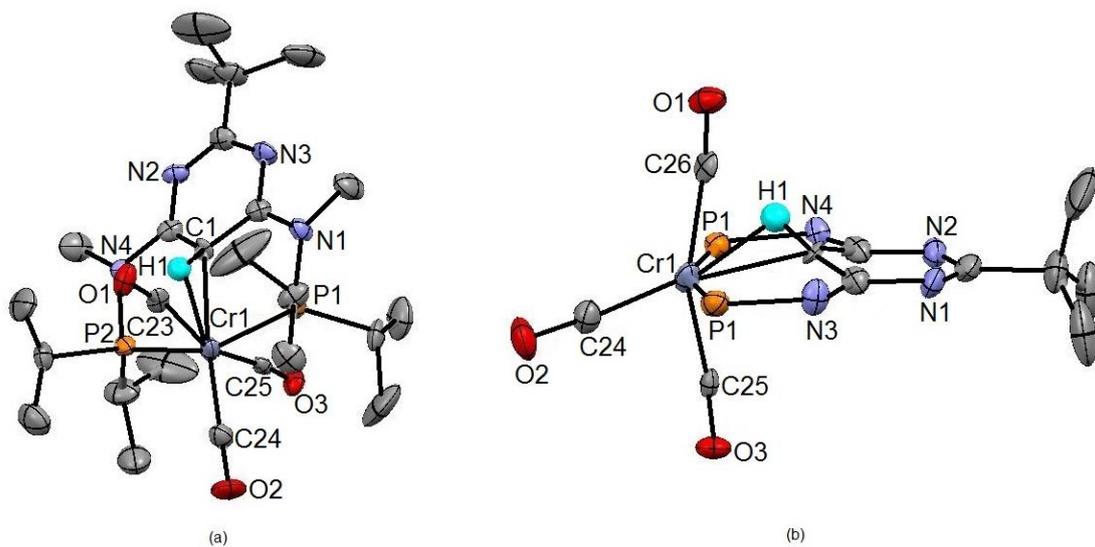


Abbildung 65: (a) Kristallstruktur von  $[\text{Cr}(\kappa^3\text{P,CH,P-Pyrim}^{\text{tBu,NMe-}t\text{Pr}})(\text{CO})_3]$  (8) gezeigt mit 50% thermischen Ellipsoiden. (b) Seitenansicht von 8. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): Cr1-P1 2.3426(9), Cr1-P2 2.3338(8), Cr-C1 2.221(5), Cr1-H1 1.85(4), Cr1-C23 1.794(5), Cr1-C24 1.879(5), Cr1-C25 1.947(5), C1-H1 0.90(3), P1-Cr1-P2 154.87(4), C23-Cr1-C24 78.4(2), C23-Cr1-C25 156.8(2), C24-Cr1-C1 168.9(2), C1-Cr1-H1 23(1).

Die Koordinationsgeometrie um das Chromzentrum kann am besten als verzerrtes Oktaeder beschrieben werden, wobei die drei Carbonylliganden und das  $\eta^2$ -C<sub>aryl</sub>-H Bindung die äquatoriale Ebene definieren und die Phosphine die axiale Position. Die P1-Cr-P2 und *trans*-C<sub>co</sub>-Cr-C<sub>co</sub> Bindungswinkel betragen 154.87(4)° und 159.70(3)°. Der Abstand zwischen dem *ipso* Kohlenstoff und dem Cr ist mit 2.221(5) Å relativ lang zu einer normalen Cr-Kohlenstoff  $\sigma$ -Bindung (die Cr-C Bindung in [CrCp(NO)(N*i*Pr<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>)] ist 2.111(2) Å<sup>63</sup>). Der Cr1-H1 Abstand beträgt 1.85(4) Å. Die C1-H1 Bindungslänge von 0.90(3) Å entspricht jener eines nichtaktivierten Kohlenwasserstoff (1.08 Å für C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>). Auch zu erwähnen ist, dass dieser Wasserstoff nicht mehr in der Ebene des Aromaten liegt, sondern mit einem Winkel von 23(1)° von der Ebene deutlich abhebt.

Von **9.b** wurde eine Kristallstruktur erhalten, durch Kristallfehlordnungen konnte das Hydrid nicht zugeordnet werden. Die Entstehung des Hydrids kann allerdings mithilfe von <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C NMR bestätigt werden. Trotz des Gemisches ist im HSQC deutlich keine Interaktion zwischen dem Hydridsignal bei -5.04 ppm und einem Kohlenstoff existiert zu erkennen. Da die Komplexe nicht getrennt werden konnten, ist das agostische H Signal, im <sup>1</sup>H bzw. dem <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C nicht eindeutig zu erkennen.

Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR ist das Signal für **9.a** bei 149.38 ppm. Für **9.b** erscheinen zwei Dubletts bei 151.62 und 131.94 ppm. Durch das Verhältnis der Integrale konnte abgeschätzt werden, dass beide Komplexe ungefähr im gleichen Verhältnis entstehen. Der PCP<sup>NMe</sup>-*i*Pr Ligand bildet mit Molybdän nur den agostischen [Mo( $\kappa^3$ P,CH,P-P(CH)P<sup>NMe</sup>-*i*Pr)(CO)<sub>3</sub>] Komplex. Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR von [Mo( $\kappa^3$ P,CH,P-P(CH)P<sup>NMe</sup>-*i*Pr)(CO)<sub>3</sub>] ist nur ein Singulett bei 149.7 ppm vorhanden und das agostische H erscheint in einem Bereich von 1.27 bis 1.20 ppm im <sup>1</sup>H NMR.<sup>35</sup>

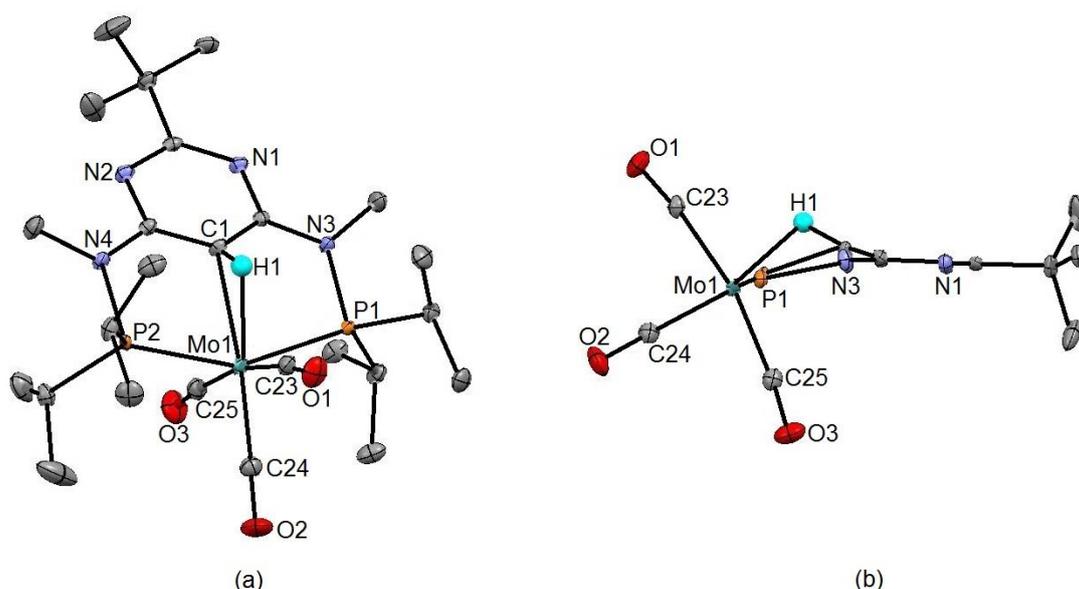


Abbildung 66: a) Kristallstruktur von  $[\text{Mo}(\kappa^3P,CH,P\text{-Pyrim}^{\text{tBu,NMe-}i\text{Pr}})(\text{CO})_3]$  (9.a) gezeigt mit 50% thermischen Ellipsoiden. (b) Seitenansicht von 9.a. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ( $^\circ$ ): Mo1-P1 2.4569(5), Mo1-P2 2.4498(5), Mo1-C1 2.370(2), Mo1-C23. 2.006(2), Mo1-C24 1.952(2), Mo1-C25 2.027(2), Mo1-H1 1.94(2), C1-H1 1.00(2), P1-Mo1-P2 151.50(2), C23-Mo1C24 83.53(8), C23-Mo1-C25 167.86(8), C24-Mo1-C25 84.37(8), C1-Mo1-C24 170.34(7), C1-Mo1-H1 24.3(6).

Abbildung 66 zeigt die Kristallstruktur von **9.b**. Wie **8** kann die Koordinationsgeometrie des Molybdänzentrums am besten als verzerrtes Oktaeder beschrieben werden, wobei die drei Carbonylliganden und die  $\eta^2\text{-C}_{\text{aryl-H}}$  Bindung die äquatoriale Ebene definieren und die Phosphine die axiale Position. Die P1-Mo-P2 und *trans*-C<sub>CO</sub>-Mo-C<sub>CO</sub> Bindungswinkel betragen  $151.50(2)^\circ$  und  $163.48(3)^\circ$ . Der Abstand zwischen dem *ipso*-Kohlenstoff und dem Mo ist mit  $2.370(5)$  Å relativ lang zu einer normalen Mo-Kohlenstoff  $\sigma$ -Bindung (die Bindungslänge von Mo-C in  $[\text{Mo}(\kappa^3P,C,P\text{-POCOP-tBu})(\text{N})(\text{I})][\text{Na}(15\text{-crown-5})^{34}]$  beträgt  $2.167(3)$  Å). Der Mo1-H1 Abstand beträgt  $1.94(4)$  Å. Die C1-H1 Bindungslänge von  $1.00(3)$  Å entspricht jener eines nichtaktivierten Kohlenwasserstoff ( $1.08$  Å für  $\text{C}_6\text{H}_6$ ). Der Wasserstoff H1 ist nicht mehr in der Ebene des Aromaten sondern steht mit einem Winkel von  $24.3(6)^\circ$  von der Ebene weg.

## 4.6 Anwendung der PCP Komplexe in der Katalyse

$[\text{Ni}(\kappa^3P,C,P\text{-Pyrim}^{\text{Me,NMe-}i\text{Pr}})\text{Cl}]$  **1** sowie  $[\text{Ni}(\text{PCP-}i\text{Pr})\text{Cl}]$  **2** wurde auf katalytische Aktivität in diversen Kreuzkupplungsreaktionen wie Heck oder Suzuki Kupplung erfolglos getestet.

Bessere Ergebnisse konnten mit PCP-Co für die katalytische Kupplung von Alkoholen mit Aminen erzielt werden. Analog den Arten von Hanson, Zhang und Kempe konnten mit den selbst hergestellten PCP-Co  $[\text{Co}(\text{PCP}^{\text{Me-}i\text{Pr}})\text{Cl}]$  **1**,  $[\text{Co}(\text{PCP}^{\text{Me-}i\text{Pr}})\text{CH}_3]$  **3** und  $[\text{Co}(\text{PCP}^{\text{Me-}i\text{Pr}})\text{CH}_2\text{SiMe}_3]$  **4** Komplexen ähnliche Ergebnisse erhalten werden. Genauere Angaben sind in der Arbeit von *Mastalir* enthalten, da hier unterstützend mitgearbeitet wurde.<sup>64</sup> Nachteilig bei diesen Komplexen ist das paramagnetisch Verhalten sowie die Instabilität gegen Luft. Des Weiteren kommt es während der Kristallisation zu einem Zersetzen oder Auspulvern der Komplexe. Somit war die einzige Möglichkeit einer Charakterisierung mittels der Messung des magnetischen Moments.

## 4.7 Zusammenfassung

Im Allgemeinen konnte das Ziel dieser Arbeit erfolgreich erreicht werden. Es konnte durch einfaches Ligandendesign eine solide neue Synthese für Pyrimidin-basierende PCP Liganden erstellt werden. Als Nebenarbeit ergab sich die Synthese von ein- und zweikernigen PN Systemen welche untereinander ebenfalls Gemischte hergestellt werden konnten. Diese Ergebnisse führten zu einem besseren Verständnis sowie Optimierung dieser Systeme. Mit dem PCP-Pyrim<sup>iBu,NMe-}iPr wurden die ersten Pincer Komplexe aus der 6. Hauptgruppe hergestellt. Die Vermutung der höheren C-H Aktivität konnte damit im Gegensatz zum Benzolbasierten gezeigt werden. Jedoch ist diese noch immer nicht ausreichend um die sehr stabilen Metallcarbonyle in die gewünschten PCP Komplexe zu überführen. Des Weiteren ist der enthaltene Pyrimidin-Stickstoff nicht ideal für basisch aktivierte Systeme. Generell konnte jedoch das System weitgehend gründlich genug untersucht und charakterisiert werden.</sup>

## 5 Literaturverzeichnis

- (1) Sánchez, P.; Hernández-juárez, M.; Álvarez, E.; Paneque, M.; Rendón, N.; Suárez, A. *Dalt. Trans.* **2016**, *45*, 16997–17009.
- (2) Bauer, J. O.; Leitus, G.; Ben-david, Y.; Milstein, D. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 8415–8419.
- (3) Anaby, A.; Feller, M.; Ben-david, Y.; Leitus, G.; Diskin-posner, Y.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2–11.
- (4) Mukherjee, A.; Nerush, A.; Leitus, G.; Shimon, L. J. W.; David, Y. Ben; Angel, N.; Jalapa, E.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4298–4301.
- (5) Espinosa-jalapa, N. A.; Nerush, A.; Shimon, L. J. W.; Leitus, G.; Avram, L.; Ben-david, Y.; Milstein, D. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 1–6.
- (6) Gorgas, N.; Stöger, B.; Veiros, L. F.; Pittenauer, E.; Allmaier, G.; Kirchner, K. *Organometallics* **2014**, *33*, 6905–6914.
- (7) Deibl, N.; Kempe, R. *J. Organomet. Chem.* **2016**, *138*, 4–7.
- (8) Rösler, S.; Ertl, M.; Irrgang, T.; Kempe, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2015**, *54*, 15046–15050.
- (9) Benito-Garagorri, D.; Bocokić, V.; Mereiter, K.; Kirchner, K. *Organometallics* **2006**, *25*, 3817–3823.
- (10) Moulton, B. C. J.; Shaw, B. L. *J. Chem. Soc, Dalt. Trans.* **1975**, 1020.
- (11) Murugesan, S.; Stöger, B.; Carvalho, M. D.; Ferreira, L. P.; Pittenauer, E.; Allmaier, G.; Veiros, L. F.; Kirchner, K. *Organometallics* **2014**, *33*, 6132–6140.
- (12) Murugesan, S.; Stöger, B.; Pittenauer, E.; Allmaier, G.; Veiros, L. F.; Kirchner, K. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2016**, *55*, 3045–3048.
- (13) Murugesan, S.; Stöger, B.; Weil, M.; Veiros, L. F.; Kirchner, K. *Organometallics* **2015**, *34*, 1364–1372.
- (14) Ryabov, A. D. *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403–424.
- (15) Albrecht, M.; van Koten, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 3750–3781.
- (16) Mastalir, M.; Schweinzer, C.; Weil, M.; Pittenauer, E.; Allmaier, G.; Kirchner, K. *Monatshefte für Chemie - Chem. Mon.* **2016**, *147*, 1183–1187.
- (17) Brost, R. D.; Bruce, G. C.; Joslin, F. L.; Stobart, S. R. *Organometallics* **1997**, *16*, 5669–5680.
- (18) Takaya, J.; Kirai, N.; Iwasawa, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12980–12983.
- (19) Esteruelas, M. A.; Oliván, M.; Vélez, A. *Organometallics* **2015**, *34*, 1911–1924.
- (20) Mastalir, M.; Glatz, M.; Gorgas, N.; Stöger, B.; Pittenauer, E.; Allmaier, G.; Veiros, L.; Kirchner, K. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 12316–12320.

- (21) Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1976**, *77*, 313–346.
- (22) Gauvin, R. M.; Rozenberg, H.; Shimon, L. J. W.; Milstein, D. *Organometallics* **2001**, *20*, 1719–1724.
- (23) Amoroso, D.; Jabri, A.; Yap, G. P. A.; Gusev, D. G.; Santos, E. N.; Fogg, D. E. *Organometallics* **2004**, *23*, 4047–4054.
- (24) Choi, J.; MacArthur, A. H. R.; Brookhart, M.; Goldman, A. S. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 1761–1779.
- (25) Crocker, C.; Errington, R. J.; Markham, R.; Moulton, C. J.; Odell, K. J.; Shaw, B. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4373–4379.
- (26) Musa, S.; Shpruhman, A.; Gelman, D. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *699*, 92–95.
- (27) Sjövall, S.; Wendt, O. F.; Andersson, C. *J. Am. Chem. Soc., Dalt. Trans.* **2002**, 1396–1400.
- (28) Morales-morales, D.; Grause, C.; Kasaoka, K.; Cramer, R. E.; Jensen, C. M. *Inorganica Chim. Acta* **2000**, *302*, 958–963.
- (29) Jensen, C. M. *Chem. Commun.* **1999**, *3*, 2443–2449.
- (30) Bedford, R. B.; Draper, S. M.; Noelle, P.; Welch, S. L. *New J. Chem.* **2000**, *24*, 745–747.
- (31) Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11687–11688.
- (32) Xu, G.; Sun, H.; Li, X. *Organometallics* **2009**, *28*, 6090–6095.
- (33) Zhao, H.; Sun, H.; Li, X. *Organometallics* **2014**, *33*, 3535–3539.
- (34) Hebden, T. J.; Schrock, R. R.; Takase, M. K.; Müller, P. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1851–1853.
- (35) de Aguiar, S. R. M. M.; Stöger, B.; Pittenauer, E.; Allmaier, G.; Veiros, L. F.; Kirchner, K. *Organometallics* **2016**, *35*, 3032–3039.
- (36) Haenel, M. W.; Jakubik, D.; Kruger, C.; Betz, P. *Chem Ber* **1991**, *124*, 333–336.
- (37) Azerraf, C.; Shpruhman, A.; Gelman, D. *Chem. Commun.* **2009**, 466–468.
- (38) Boom, M. E. Van Der; Liou, S.; Shimon, L. J. W.; Ben-david, Y.; Milstein, D. *Inorganica Chim. Acta* **2004**, *357*, 4015–4023.
- (39) Chakraborty, S.; Zhang, J.; Patel, Y. J.; Krause, J. A.; Guan, H. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 37–47.
- (40) Vigalok, A.; Uzan, O.; Shimon, L. J. W.; Ben-david, Y.; Martin, J. M. L.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12539–12544.
- (41) Murugesan, S. *Synthesis and Reactivity of Nickel, Cobalt, and Molybdenum PCP Pincer Complexes*, TU Vienna, 2016.
- (42) Zhang, G.; Scott, B. L.; Hanson, S. K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*,

- 12102–12106.
- (43) Zhang, G.; Hanson, S. K. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 10325–10328.
- (44) Zhang, G.; Yin, Z.; Zheng, S. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 300–303.
- (45) Mastalir, M.; Tomsu, G.; Pittenauer, E.; Allmaier, G.; Kirchner, K. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3462–3465.
- (46) Bedford, R. B.; Betham, M.; Blake, M. E.; Coles, S. J.; Draper, S. M.; Hursthouse, M. B.; Scully, P. N. *Inorganica Chim. Acta* **2006**, *359*, 1870–1878.
- (47) Musa, S.; Fronton, S.; Vaccaro, L.; Gelman, D. *Organometallics* **2013**, *32*, 3069–3073.
- (48) Bhattacharya, P.; Krause, J. A.; Guan, H. *Organometallics* **2011**, *30*, 4720–4729.
- (49) Rimml, H.; Venanzi, L. M. *J. Organomet. Chem.* **1983**, *259*, 7–8.
- (50) Steenwinkel, P.; Gossage, R. A.; Koten, G. Van. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 759–762.
- (51) Valk, J.; Boersma, J.; Koten, G. Van. *J. Organomet. Chem.* **1994**, *483*, 213–216.
- (52) Rybtchinski, B.; Cohen, R.; Ben-David, Y.; Martin, J. M. L.; Milstein, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11041–11050.
- (53) Crabtree, R. H. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4083–4091.
- (54) Lepetit, C.; Poater, J.; Alikhani, M. E.; Silvi, B.; Canac, Y.; Contreras-García, J.; Solà, M.; Chauvin, R. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 2960–2969.
- (55) Ardon, M.; Hogarth, G.; Oscroft, D. T. W. *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2429–2435.
- (56) VanAtta, S. L.; Duclos, B. A.; Green, D. B. *Organometallics* **2000**, *19*, 2397–2399.
- (57) Mastalir, M.; De Aguiar, S. R. M. M.; Glatz, M.; Stöger, B.; Kirchner, K. *Organometallics* **2016**, *35*, 229–232.
- (58) Kent, M. A.; Woodall, C. H.; Haddow, M. F.; McMullin, C. L.; Pringle, P. G.; Wass, D. F. *Organometallics* **2014**, *33*, 5685–5692.
- (59) Farard, J.; Logé, C.; Pfeiffer, B.; Lesur, B.; Duflos, M. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 5729–5732.
- (60) Zhang, X.; Gao, Y.-X.; Liu, H.-J.; Guo, B.-Y.; Wang, H.-L. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2012**, *33*, 2627–2634.
- (61) Altenbach, R. J. et al. *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 6571–6580.
- (62) Mastalir, M.; Rosenberg, E. E.; Kirchner, K. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 8104–8110.
- (63) Kuzelka, J.; Legzdins, P.; Rettig, S. J.; Smith, K. M. *Organometallics* **1997**, *16*,

3569–3571.

- (64) Mastalir, M. Catalytic applications of non-precious transition metal complexes with newly designed pincer ligands in organic chemistry, TU Vienna, 2016.

## 6 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Pincergrundgerüst .....	4
Abbildung 2: Modifikationsmöglichkeiten an einem Pincer Liganden .....	5
Abbildung 3: Phosphindonoren.....	5
Abbildung 4: Klassifikationen verschiedener Phosphine nach Tolman <sup>21</sup> .....	6
Abbildung 5: Überblick Pincer Liganden.....	7
Abbildung 6: PCP Liganden.....	7
Abbildung 7: PCP-Pd katalysierte Heck-Reaktion .....	8
Abbildung 8: Wendt Pd-Komplex.....	9
Abbildung 9: Anthracen PCP-Ni .....	9
Abbildung 10: Diels-Alder Reaktion von Anthracen PCP-Ni .....	10
Abbildung 11: Synthese von [Ni(PCP-iPr)] .....	10
Abbildung 12: Synthese von [Ni(PCP <sup>NH</sup> -iPr)Cl] .....	10
Abbildung 13: Reaktion von [Ni(PCP <sup>NMe</sup> -iPr)H] und Borankomplex.....	11
Abbildung 14: CO <sub>2</sub> Reduktion mit PCP-Ni Hydriden.....	11
Abbildung 15: Umsetzung von PCP <sup>NH</sup> -iPr mit verschiedenen Metallprecusorn .....	12
Abbildung 16: Mechanismus von Übergangsmetall PCP Pincer Komplexen .....	12
Abbildung 17: Hin- und Rückreaktion agostischen und komplexierten PCP-Rh.....	12
Abbildung 18: agostische Komplexe mit Edelmetallen .....	13
Abbildung 19: Synthese von [Co(PCP <sup>O</sup> -Ph)PMe <sub>3</sub> ].....	13
Abbildung 20: Synthese von [Co(PCP <sup>O</sup> -Ph)(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ].....	13
Abbildung 21: Synthese von [Co(PCP-Ph)(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] und [Co(PCP-Ph)(CO) <sub>2</sub> ].....	14
Abbildung 22: Synthese von [Co(PCP <sup>NMe</sup> -iPr)Cl].....	14
Abbildung 23: Reaktionen von [Co(PCP <sup>NMe</sup> -iPr)Cl] .....	15
Abbildung 24: Umsetzung von [Co(PCP <sup>NMe</sup> -iPr)Cl].....	15
Abbildung 25: Hydrogenierungen mit [(PNHP <sup>Cy</sup> )Co(CH <sub>2</sub> SiMe <sub>3</sub> )]BAR <sup>F</sup> <sub>4</sub> .....	16
Abbildung 26: Akzeptorlose Aminierung.....	16
Abbildung 27: Alkoholaminierung .....	17
Abbildung 28: Synthese von Ru-PCP Komplex .....	18
Abbildung 29: Synthese des Ru-PCP Komplexes .....	18
Abbildung 30: Synthese von [Fe(PCP <sup>O</sup> -Ph)(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> H].....	19
Abbildung 31: [Fe(PCP <sup>O</sup> -R)(PMe <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> H] und [Fe(PCP <sup>O</sup> -R)(PMe <sub>3</sub> )(H)(CO)].....	20
Abbildung 32: Reduktion von Ketoverbindungen mittels PCP Fe .....	20
Abbildung 33: Synthese von [Mo(PCP <sup>O</sup> -tBu)I <sub>2</sub> ].....	20
Abbildung 34: Reduzierung von [Mo(PCP <sup>O</sup> -tBu)I <sub>2</sub> ] .....	21
Abbildung 35: [M(κ <sup>3</sup> P,CH,P-P(CH)P <sup>NMe</sup> -iPr)(CO)] und [W(κ <sup>3</sup> P,C,P-PCP <sup>NMe</sup> -iPr)(CO) <sub>3</sub> H] .....	21
Abbildung 36: Agostisches/Aryl Hydrid Gleichgewicht von XXI und XXI.a .....	22
Abbildung 37: Einfluss der Elektronendonoren auf die direkte CH-Aktivierung .....	22

Abbildung 38: Reaktion von NCN Pincerligand mit PdCl <sub>2</sub> .....	23
Abbildung 39: Einfluss der Gruppe am ipso Kohlenstoff.....	23
Abbildung 40: Beispiel für substituierten ipso Kohlenstoff .....	23
Abbildung 41: Allgemeiner Mechanismus der oxidativen Addition.....	24
Abbildung 42: Beispiel für die Anwendung der Solvothermalreaktion.....	25
Abbildung 43: Transmetallierung von PCP .....	25
Abbildung 44: Einfluss der DMG.....	25
Abbildung 45: Pyrimidinsynthese.....	27
Abbildung 46: Synthese einkerniger Komplexe .....	37
Abbildung 47: Synthese zweikerniger Komplexe .....	40
Abbildung 48: Synthese von PCP Pyrimidinkomplexe.....	44
Abbildung 49: PCP <sup>R,NMe</sup> -Pyrim-iPr .....	48
Abbildung 50: Ortho Effekt durch den Pyrimidinring .....	49
Abbildung 51: Kristallstruktur von [W(κ <sup>2</sup> P,N-Pyrim <sup>Me,NMe</sup> -iPr)(CO) <sub>4</sub> ] (1) .....	50
Abbildung 52: <sup>1</sup> H NMR von [Mo(κ <sup>2</sup> P,N-Pyrim <sup>Me,NMe</sup> -iPr)(CO) <sub>4</sub> ] (2.a) .....	51
Abbildung 53: ESI-MS von [Mo(κ <sup>2</sup> P,N-Pyrim <sup>Me,NMe</sup> -iPr)(CO) <sub>4</sub> ] (2.a) .....	52
Abbildung 54: Isotopenmuster von [M+Cl] <sup>-</sup> von [Mo(κ <sup>2</sup> P,N-Pyrim <sup>Me,NMe</sup> -iPr)(CO) <sub>4</sub> ] ....	53
Abbildung 55: Kristallstruktur von [Mo(κ <sup>2</sup> P,N-Pyrim <sup>Me,NMe</sup> -iPr)(CO) <sub>4</sub> ] (2.a).....	54
Abbildung 56: Vergleich der CO Signale im <sup>13</sup> C NMR von [Mo(κ <sup>2</sup> P,N-Pyrim <sup>Me,NMe</sup> -iPr)(CO) <sub>4</sub> ] (2.a) und [Cr(κ <sup>2</sup> P,N-Pyrim <sup>Me,NMe</sup> -iPr)(CO) <sub>4</sub> ] (3) .....	55
Abbildung 57: <sup>1</sup> H NMR von der Umsetzung von 4.b mit einem Äquivalent M(CO) <sub>6</sub> ...56	
Abbildung 58: Vergleich von <sup>1</sup> H NMR von [μ <sup>2</sup> -(κ <sup>2</sup> P,N-Pyrim <sup>Me,NMe</sup> -iPr){Mo(CO) <sub>4</sub> } <sub>2</sub> ] (4.a) und [Mo(κ <sup>2</sup> P,N-Pyrim <sup>Me,NMe</sup> -iPr)(CO) <sub>4</sub> ] (2.a) .....	57
Abbildung 59: Kristallstruktur von [μ <sup>2</sup> -(κ <sup>2</sup> P,N-Pyrim <sup>Me,NMe</sup> -iPr){Mo(CO) <sub>4</sub> } <sub>2</sub> ] (4.a) .....	58
Abbildung 60: MS/MS von [μ <sup>2</sup> -(κ <sup>2</sup> P,N-Pyrim <sup>Me,NMe</sup> -iPr){Mo(CO) <sub>4</sub> } <sub>2</sub> ] (4.a) .....	59
Abbildung 61: Vergleich von <sup>13</sup> C NMR von [μ <sup>2</sup> -(κ <sup>2</sup> P,N-Pyrim <sup>Me,NMe</sup> -iPr){Mo(CO) <sub>4</sub> } <sub>2</sub> ] (4.a) und [μ <sup>2</sup> -(κ <sup>2</sup> P,N-Pyrim <sup>Me,NMe</sup> -iPr){Mo(CO) <sub>4</sub> Cr(CO) <sub>4</sub> ] (6) .....	60
Abbildung 62: Kristallstruktur von [μ <sup>2</sup> -(κ <sup>2</sup> P,N-Pyrim <sup>Ph,NMe</sup> -iPr){Mo <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub> ] (4.b).....	61
Abbildung 63: Kristallstruktur von [W(κ <sup>3</sup> P,C,P-Pyrim <sup>tBu,NMe</sup> -iPr)(CO) <sub>3</sub> (H)] (7).....	63
Abbildung 64: HSQC von [Cr(κ <sup>3</sup> P,CH,P-Pyrim <sup>tBu,NMe</sup> -iPr)(CO) <sub>3</sub> ] 8 .....	64
Abbildung 65: (a) Kristallstruktur von [Cr(κ <sup>3</sup> P,CH,P-Pyrim <sup>tBu,NMe</sup> -iPr)(CO) <sub>3</sub> ] (8) .....	64
Abbildung 66: Kristallstruktur von [Mo(κ <sup>3</sup> P,CH,P-Pyrim <sup>tBu,NMe</sup> -iPr)(CO) <sub>3</sub> ] (9.a) .....	66

## 7 Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
bzw.	Beziehungsweise
Cy	Cyclohexyl
DMSO	Dimethylsulfoxid
ESI-MS	Elektronensprayionisations-Massenspektrometer
Et	Ethyl
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
etc.	et cetera
EtOAc	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
HSQC	Heteronuclear single quantum coherence spectroscopy
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeNH <sub>2</sub>	Methylamin
mer	Meridional
<i>n</i> BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NHC	<i>N</i> -Heterocyclische Carbene
PCP <sup>NMe-</sup> <i>i</i> Pr	<i>N</i> <sup>1</sup> , <i>N</i> <sup>3</sup> -Bis(diisopropylphosphaneyl)- <i>N</i> <sup>1</sup> , <i>N</i> <sup>3</sup> -dimethylbenzen-1,3-diamin
PCP-Pyrim <sup>Me,NMe-</sup> <i>i</i> Pr	<i>N</i> <sup>4</sup> , <i>N</i> <sup>6</sup> -Bis(diisopropylphosphaneyl)- <i>N</i> <sup>4</sup> , <i>N</i> <sup>6</sup> ,2-trimethylpyrimidin-4,6-diamin
PCP-Pyrim <sup>Ph,NMe-</sup> <i>i</i> Pr	<i>N</i> <sup>4</sup> , <i>N</i> <sup>6</sup> -Bis(diisopropylphosphaneyl)- <i>N</i> <sup>4</sup> , <i>N</i> <sup>6</sup> -dimethyl-2-phenylpyrimidin-4,6-diamin
PCP-Pyrim <sup><i>t</i>Bu,NMe-</sup> <i>i</i> Pr	2- <i>t</i> Bu- <i>N</i> <sup>4</sup> , <i>N</i> <sup>6</sup> -Bis(diisopropylphosphaneyl)- <i>N</i> <sup>4</sup> , <i>N</i> <sup>6</sup> -dimethylpyrimidin-4,6-diamin
Ph	Phenyl
ppm	part per million
Pym	Pyrimidin
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
TEA	Triethylamin
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl

