
Synthese, Charakterisierung und biologische Aktivität von funktionalisierten Gold(I)-Mono- und Bis-NHC-Komplexen

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

2025

Maximilian Helmut Clauberg
Bergische Universität Wuppertal

Diese Arbeit wurde von November 2021 bis Oktober 2025 in der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften an der Bergischen Universität Wuppertal unter der Anleitung von Prof. Dr. Fabian Mohr durchgeführt.

„It's the job that's never started as takes longest to finish.“ – J.R.R. Tolkien

Danksagung

Ein Projekt wie eine Promotion lässt sich nicht alleine bewältigen, daher gibt es eine Reihe an Menschen, die an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank verdienen.

Allen voran ist da natürlich Professor Fabian Mohr. Danke dir für diese einmalige und wundervolle Gelegenheit bei dir meine Promotion machen zu dürfen. Ich hätte mir keinen besseren Doktorvater vorstellen können.

Dazu gebührt mein Dank natürlich auch dem Zweitgutachter dieser Arbeit, Professor Ingo Ott aus Braunschweig. Vielen Dank, dass Sie das Zweitgutachten übernommen haben!

Und nicht zu vergessen die verbliebene Prüfungskommission, Professorin Julia Bornhorst, Professor Christian Lehmann und Professor Martin Simon. Ich danke Ihnen herzlich für Ihre Bereitschaft die Kommission zu bilden.

Einen besonderen Dank verdient auch Björn Beele, für die unglaubliche Menge an Kaffee und Spaß die wir in den letzten Jahren gemeinsam hatten. Es war einfach großartig.

Auch danken möchte ich natürlich Frau Marion Litz, ohne deren Hilfe ich in dem Chaos der Universitätsbürokratie sicher mehr als einmal versunken wäre. Und ohne die ich garantiert vergessen hätte, wie viele Urlaubstage ich noch hatte.

Dazu möchte ich auch Andreas Siebert für die wirklich unfassbare Menge an NMR-Proben danken, die er für mich gemessen hat, sowie für die vielen lustigen Unterhaltungen und (schlechten) Witze die ich von dir gelernt habe.

Einen kollektiven Dank schulde ich den beiden Generationen an Kolleginnen, die ich in meiner Zeit im AK Mohr hatte, Laura Kubens, Nicole Leonetti und Julia Ruhland für die freundliche Aufnahme in den Arbeitskreis am Anfang und Jana Strumberger, Sira Dahlhaus und Nicole Dratwinski für die lustige Zeit gegen Ende, sowie Sanaz für die gesamte gemeinsame Zeit im Labor. Besonderen Dank verdient jedoch Sophie Zimmermann, ich weiß nicht, was ich ohne dich getan hätte.

Nicht vergessen ist natürlich auch Oliver Borzek, für all die gemeinsamen Stunden des Blödsinns über den wir uns unterhalten haben – sei es die nicht funktionierende Chemie oder Dungeons & Dragons.

Alicia Thiel danke ich für das Testen meiner Verbindungen an den HEPG2 Zellen und Brigitte Kircher und Sofie Hanifle für die Möglichkeit und das letztendliche Testen der Verbindungen an den A2780 Zellen.

Meinem ehemaligem Bacheloranten Victor Kuhlen danke ich für die enorme Hilfe mit den glukosehaltigen Imidazoliumsalzen und dafür, dass du mich dran erinnert hast wie gut Billy Talent sind.

Einen zweiten Dank bekommen außerdem Jana Strumberger, Sira Dahlhaus, Nicole Dratwinski und Sophie Zimmermann für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Nicole hat sich weiterhin mit ihrem Vertiefungspraktikum den dritten Dank verdient, auch wenn ich bis heute nicht ganz verstehe wieso manche Sachen so funktioniert haben wie sie eben funktioniert haben.

Wen ich nicht vergessen will ist Fabian Burzlaff, immerhin haben wir die gesamte Zeit hier in der AC gemeinsam verbracht. Es war mir eine Freude!

Kevin Wüsthoff danke ich für all die Bionachhilfe die er mir für meine Arbeit gegeben hat und das TGA/DSC-Skript, dass sich als so viel beliebter herausgestellt hat, als wir beide erwartet haben.

Stefan Richter verdient meinen Dank für die kleine Wiederauffrischung in Kristallographie und für die mentale Unterstützung in den letzten Jahren.

Als letztes möchte ich noch kollektiv dem Rest der Anorganischen Chemie, sowie all denen danken, die mich auf meinen Jahren in der Uni begleitet haben, ihr habt diese Zeit so schön gemacht wie sie war.

Inhalt

Danksagung	I
Abbildungsverzeichnis	V
Schemaverzeichnis	VIII
Tabellenverzeichnis	IX
Abkürzungsverzeichnis	X
Abstract	XII
Zusammenfassung	XIII
1. Einleitung und Motivation	1
1.1 Einleitung	1
1.1.1 Carbene und ihre Metallkomplexe	1
1.1.2 Gold und seine Chemie	5
1.1.3 Die Volkskrankheit Krebs und ihre Therapie	8
1.1.4 Goldkomplexe als Chemotherapeutika	11
1.2 Motivation	16
2. Diskussion & Ergebnisse	17
2.1 <i>N</i> -substituierte Imidazole	17
2.1.1 Nicht-funktionalisierte Imidazole	17
2.1.2 Funktionalisierte Imidazole	18
2.2 Imidazoliumsalze	21
2.2.1 <i>N</i> -Methyl-Imidazoliumsalze	21
2.2.2 <i>N</i> -Mesityl-Imidazoliumsalze	25
2.2.3 Bis-funktionalisierte-Imidazoliumsalze	30
2.3 Silber(I)-NHC-Komplexe	44
2.4 Gold(I)-NHC-Komplexe	50
2.4.1 <i>N</i> -Methyl-Imidazol-NHC-Komplexe	51
2.4.2 <i>N</i> -Mesityl-Imidazol-NHC-Komplexe	53
2.4.3 Bis-funktionalisierte-NHC	57
2.5 Gold(I)-Bis-NHC-Komplexe	70
2.5.1 Homoleptische Bis-Carbenkomplexe	70
2.5.2 Heteroleptische Bis-Carbenkomplexe	78
2.5.3 Zusammenfassung der Synthesen	100
2.5.4 Eigenschaften der Komplexe	103
2.6 Gold(I)-NHC-Thiolate	106
2.7 Modifikation von Gold(I)-NHC-Komplexen	108
2.7.1 Einführung eines Schwefelsäureesters:	108
2.7.2 Einführung eines Phosphorsäureesters:	110
2.7.3 Einführung von Tetra-Acetyl-Glukose:	112
2.8 Biologische Tests	113
2.8.1 Zytotoxizität von Imidazoliumsalzen	113
2.8.2 Zytotoxizität von Gold(I)-Komplexe gegen HEPG2 Zellen	114
2.8.3 Zytotoxizität von Gold(I)-Komplexe gegen A2780 und A2780cis Zellen	116
2.8.4 Zusammenfassung der biologischen Untersuchungen	118

3. Fazit & Ausblick	119
4. Experimentelles.....	120
4.1 Daten zu verwendeten Chemikalien und Geräten	120
4.2 Allgemeine Syntheserouten	123
4.3 Imidazole	124
4.4 Imidazoliumsalze	129
4.5 Silber(I)-Carbenkomplexe.....	145
4.5 Gold(I)-Mono-Carbenkomplexe	149
4.6 Gold(I)-Bis-Carbenkomplexe	160
4.7 Gold(I)-NHC-Thiolate.....	185
Eidesstattliche Erklärung.....	187
5. Literatur.....	188
6. Anhang	192
6.1 Kristallographische Daten	192

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Die ersten beiden synthetisierten und isolierten Carbene	1
Abbildung 2: Zwei der ersten Carbenkomplexe.....	2
Abbildung 3: Die zwei ersten N-Heterozyklischen-Carben Komplexe	2
Abbildung 4: Der erste Triplett Carbenkomplex	2
Abbildung 5: Elektronenverteilung eines Singulett-Carbens (links) und eines Triplett-Carbens (rechts)	3
Abbildung 6: Stabilisierung des Carbenes durch seine Nachbarn.....	3
Abbildung 7: Schematische Darstellung der drei Bindungsvarianten (v.l.n.r.: $\sigma \rightarrow d$, $d \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow d$)	3
Abbildung 8: Vereinfachte Struktur von Auranofin	7
Abbildung 9: Struktur von Cisplatin.....	10
Abbildung 10: Strukturen von Carbo- und Oxaliplatin	10
Abbildung 11: Redoxzyklus von Trx und TrxR ^[66]	12
Abbildung 12: Inhibitionsmechanismus von TrxR durch Auranofin ^{[66],[67]}	13
Abbildung 13: Darstellung der geplanten Modifikationen der Imidazoliumsalze	16
Abbildung 14: TGA/DSC von 2.2 • Cl	22
Abbildung 15: Beschriftete Struktur von 2.3	23
Abbildung 16: Molekülstruktur von 2.6 , Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt	26
Abbildung 17: TGA/DSC von 2.7 • Br	27
Abbildung 18: Molekülstruktur von 2.14 , Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt	31
Abbildung 19: TGA/DSC von 2.14	32
Abbildung 20: Molekülstruktur von 2.15 , Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt	33
Abbildung 21: TGA/DSC von 2.16	34
Abbildung 22: Molekülstruktur von 2.19 , Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt	37
Abbildung 23: Molekülstruktur von 2.20 , Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt	38
Abbildung 24: Molekülstruktur von 2.26 , Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt	42
Abbildung 25: Molekülstruktur von 2.27 , Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt	42
Abbildung 26: Molekülstruktur von 2.28 , Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.....	43
Abbildung 27: Molekülstruktur von 3.2 , Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt	45
Abbildung 28: Molekülstruktur von 3.6 , Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt	48
Abbildung 29: Molekülstruktur von 4.5 , Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt	54
Abbildung 30: Molekülstruktur von 4.6 • Cl , Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.....	54
Abbildung 31: Molekülstruktur von 4.7 , Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt	55

Abbildung 32: Molekülstruktur von 4.8 , Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt	55
Abbildung 33: Molekülstruktur von 4.9 , Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt	56
Abbildung 34: TGA/DSC von 4.15	60
Abbildung 35: Auszug aus dem HMBC-Spektrum von 4.16 . Farblich markiert; grün : 4.16 , blau : 5.5 , rot : Beide Komplexe	61
Abbildung 36: Molekülstruktur von 4.20 ohne CHCl ₃ , Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt	63
Abbildung 37: Molekülstruktur von 4.24 ohne Acetonitril, Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt	65
Abbildung 38: Molekülstruktur von 5.1 , Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt	71
Abbildung 39: Molekülstruktur von 5.2 , Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt	72
Abbildung 40: Molekülstruktur von 5.3 , Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt	73
Abbildung 41: HRMS-Spektrum von 5.4	74
Abbildung 42: Molekülstruktur von 5.4 ohne Anionen, Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt	75
Abbildung 43: Kristallpackung von 5.4 mit delokalisierten Anionen, Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt	75
Abbildung 44: Molekülstruktur von 5.6 ohne Fehlordnung, Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt	76
Abbildung 45: Molekülstruktur von 5.7 , aus Gründen der Übersicht ohne Protonen, Gegenion und kristallisierte Lösungsmittel, Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt	77
Abbildung 46: Molekülstruktur von 5.8 ohne Chloroform, Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt	82
Abbildung 47: Molekülstruktur von 5.10 ohne Wasser, Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt	83
Abbildung 48: Molekülstruktur von 5.12 , Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt	84
Abbildung 49: Molekülstruktur von 5.14 , Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt	85
Abbildung 50: Molekülstruktur von 5.15 , aus Gründen der Übersicht ohne Protonen, Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt	85
Abbildung 51: Molekülstruktur von 5.20 , Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt	87
Abbildung 53: Ansicht a	88
Abbildung 53: Ansicht b	88
Abbildung 54: Molekülstruktur von 5.22 , Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt	89
Abbildung 55: Erwartete Struktur von 5.27	91
Abbildung 56: Vermutete Struktur von 5.27	91
Abbildung 57: Molekülstruktur von 5.29 , Schwingungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt	92
Abbildung 58: Molekülstruktur von 5.32 , Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt	95

Abbildung 59: Molekülstruktur von 5.38 , Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt	98
Abbildung 60: Ausschnitt des HMBC-Spektrums von 5.40a . Farblich markiert die Kreuzsignale der Carbenkohlenstoffe: 5.40a (rot&blau) und 5.29 (grün)	109
Abbildung 61: Molekülstruktur von 5.41 , Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt	111
Abbildung 62: Molekülstruktur von 2.31 , Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt	111
Abbildung 63: Metabolische Aktivität der HEPG2 Zellen nach Exposition mit 2.3 , 2.6 und 2.8	113
Abbildung 64: Metabolische Aktivität der HEPG2 Zellen nach Exposition mit den Komplexen 4.5 , 4.8 und 4.25	114
Abbildung 65: Metabolische Aktivität der HEPG2 Zellen nach Exposition mit den Komplexen 6.1 und 6.2	114
Abbildung 66: Metabolische Aktivität der HEPG2 Zellen nach Exposition mit den Komplexen 5.4 , 5.19 und 5.38	114
Abbildung 67: Metabolische Aktivität der A2780 Zellen nach Exposition mit 4.8 und 5.29	116
Abbildung 68: Metabolische Aktivität der A2780 Zellen nach Exposition mit 4.8 und 5.29	116
Abbildung 69: Metabolische Aktivität der A2780cis Zellen nach Exposition mit 5.15	116
Abbildung 70: Metabolische Aktivität der A2780cis Zellen nach Exposition mit 4.8 und 5.29	116
Abbildung 71: Metabolische Aktivität der HS-5 Zellen nach Exposition mit 4.8 und 5.29	116
Abbildung 72: Metabolische Aktivität der HS-5 Zellen nach Exposition mit 5.15	116
Abbildung 73: Vorgeschlagener Gold(I)-Bis-NHC-Komplex aus den Imidazoliumsalzen 2.8 und 2.27	119

Schemaverzeichnis

Schema 1: Das Lösen von Gold in Königswasser	6
Schema 2: Alkylierung von Imidazol	18
Schema 3: Lösungsmittelfreie Alkylierung.....	19
Schema 4: Alkylierung von <i>N</i> -Methyl-Imidazol.....	21
Schema 5: Alkylierung von <i>N</i> -Mesityl-Imidazol	25
Schema 6: Reaktionsschema der Synthese der symmetrischen Bis-funktionalisierten Imidazoliumsalze.....	30
Schema 7: Synthese von 2.16	33
Schema 8: Syntheserouten für 2.17 – 2.22	35
Schema 9: Synthese von 2.23 – 2.29	39
Schema 10: Synthese der Silber(I)-NHC-Komplexe.....	44
Schema 11: Synthese der Gold(I)-Komplexe mittels einer Transmetallierungsreaktion	50
Schema 12: Synthese der Gold(I)-Komplexe mittels der schwache-Basen-Route.....	50
Schema 13: Synthese von homoleptischen Gold(I)-Bis-Carbenkomplexen.....	70
Schema 14: Schematische Synthese von heteroleptischen Gold(I)-Bis-Carbenkomplexen	78
Schema 15: Eliminierung eines Phenylrings der TPP-Einheit	103
Schema 16: Mögliche Gleichgewichtsreaktion verschiedener Carbenkomplexe	104
Schema 17: Reaktionsschema der Gold(I)-NHC-Thiolate	106
Schema 18: Beobachtete Reaktion bei der Synthese von 5.40	108

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Struktur und Ausbeute der hergestellten Imidazole	18
Tabelle 2: Struktur und Ausbeute der Imidazole 1.9 und 1.10	20
Tabelle 3: Struktur und Ausbeute der hergestellten <i>N</i> -Methyl-Imidazoliumsalze	21
Tabelle 4: Ungefähre ¹³ C-NMR-Daten der verwendeten Propyl-Triphenylphosphonium Gruppen in CDCl ₃	23
Tabelle 5: Struktur und Ausbeute der hergestellten <i>N</i> -Mesityl-Imidazoliumsalze	25
Tabelle 6: Struktur und Ausbeute der symmetrischen Bis-funktionalisierten Imidazoliumsalze	30
Tabelle 7: Strukturen und Ausbeuten von 2.17 – 2.22	35
Tabelle 8: Länge der Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von 2.19	37
Tabelle 9: Strukturen und Ausbeuten der Imidazoliumsalze 2.23 – 2.29	40
Tabelle 10: Struktur und Ausbeute der hergestellten Silber(I)-NHC-Komplexe	44
Tabelle 11: Struktur und Ausbeuten der hergestellten Gold(I)-NHC-Komplexe	51
Tabelle 12: Struktur und Ausbeuten der Gold(I)-Carbenkomplexe 4.5 – 4.10	53
Tabelle 13: Struktur und Ausbeute von 4.11 – 4.14	57
Tabelle 14: Struktur und Ausbeute von 4.15 und 4.16	59
Tabelle 15: Struktur und Ausbeute der Komplexe 4.17 – 4.20	62
Tabelle 16: Strukturen und Ausbeuten der Komplexe 4.21 – 4.27	63
Tabelle 17: Zusammenfassung der Gold(I)-Mono-Carbenkomplexe	67
Tabelle 18: Struktur und Ausbeuten der Komplexe 5.1 – 5.7	70
Tabelle 19: Strukturen und Ausbeuten der IMes-haltigen Bis-Carbenkomplexe	79
Tabelle 20: Die Komplexe 5.32 bis 5.39	94
Tabelle 21: Zusammenfassung der Daten der Bis-NHC-Gold(I)-Komplexe	100
Tabelle 22: Chemische Verschiebungen der carbenischen Kohlenstoffe	104
Tabelle 23: Die Komplexe 6.1 & 6.2	106
Tabelle 24: IC ₅₀ -Werte der getesteten Komplexe an HEPG2 Zellen	115
Tabelle 25: IC ₅₀ -Werte der getesteten Komplexe	117

Abkürzungsverzeichnis

Äq	Äquivalent(e)
Å	Ångstrøm
An	Anthracenyl
ATP	Adenosintriphosphat
Bzw.	Beziehungsweise
Bsp.	Beispiel/Beispielsweise
COSY	Correlated Spectroscopy
d	Dublett (NMR)
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNS	Desoxyribonukleinsäure
DSC	Differential scanning calorimetry
ESI	Elektronensprayionisation
<i>et al.</i>	Et alii/aliae/aliam
g	Gramm
h	Stunde(n)
HMBC	Heteronuclear Multibond Correlation
HRMS	High Resolution Massspectroscopy
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Correlation
Hz	Hertz
IMes	<i>N,N</i> -Di-Mesityl-Imidazolium
IPr	<i>N,N</i> -Di-Isopropyl-Imidazolium
<i>J</i>	Kopplungskonstante
Konz.	konzentriert(e)
m	Multiplett (NMR)
M	monoisotopische Masse
mg	Milligramm
mL	Milliliter
mmol	Millimol
mV	Millivolt
NADPH	Nicotinamidadenindinukleotidphosphat
NHC	<i>N</i> -heterozyklisches-Carben
nm	Nanometer
NMR	Nuclear magnetic resonance
p	Pentett (NMR)
ppm	Parts per Million
q	Quartett (NMR)
s	Singulett (NMR)
t	Triplett (NMR)
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl
<i>tert</i>	tertiär
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TPP	Triphenylphosphonium
TRAIL	Tumor necrosis factor-related apoptosis-inducing ligand

TrXR
v. Chr.
Vgl
°C
δ

Thioredoxin Reduktase
Vor Christus
Vergleiche
Grad Celsius
Chemische Verschiebung

Abstract

Organometallic gold(I) compounds, especially gold(I)-*N*-heterocyclic-carbene-complexes (NHCs), are known to act as an inhibitor for the enzyme *Thioredoxin Reductase* (TrxR), which is commonly found in mitochondria. Modifying such a complex to target TrxR and increasing its selectivity opens a path for potentially new anticancer drugs. Due to the structural properties of the imidazolium backbone, carbene-complexes present an ideal opportunity for multi functionalisation.

While gold(I)-mono-carbene-complexes are widely known, both as organometallic catalysts and for their biological properties, gold(I)-bis-carbene-complexes, especially heteroleptic ones, remain relatively rare in comparison.

By using a modified version of the classical “weak-base route” we were able to obtain a wide range of homo- and heteroleptic gold(I)-bis-carbene-complexes with up to four different *N*-substituents. All complexes were fully characterised by NMR spectroscopy, High-Resolution-Mass-Spectrometry and when possible single crystal X-ray diffraction.

Functionalised substituents were chosen by their specific biological or chemical properties including fluorescence, accumulation in cellular targets, solubility in water or their stability. This included hydroxy-, acetyl-, anthracenyl-, triphenyl phosphonium- and mesityl-groups.

Additionally some complexes were examined for the possibility of further functionalisation after the formation of a gold(I)-carbene-complex, especially esterification-reactions.

A selection of the synthesized complexes were further tested for their *in vitro* cytotoxicity against three different cancer cell lines, namely HEPG2, A2780 and A2780cis.

Furthermore two NHC-tetraacetylthioglucose-gold(I)-complexes, as analogues to the known drug Auranofin were synthesized for comparison and also tested for their biological activity against cancer cell lines.

Zusammenfassung

Metallorganische Gold(I) Verbindungen sind bekannte Inhibitoren für das essenzielle Enzym *Thioredoxin Reductase* (TrxR), welches unter anderem in Mitochondrien auftritt. Besonders *N*-heterozyklische-Carbenkomplexe des Goldes sind dabei in den letzten Jahren mehr in den Fokus gelangt. Ziel der Forschung ist es dabei, eine solche Verbindung derartig zu modifizieren, dass damit möglichst selektiv Krebszellen angegriffen werden könnten. Durch die Flexibilität des Imidazolgrundgerüsts der NHC-Liganden öffnet sich eine Vielzahl an Möglichkeiten zur Funktionalisierung solcher Komplexe.

Gold(I)-Mono-Carbenkomplexe sind dabei bereits weitläufig bekannt, sowohl als metallorganische Katalysatoren, als auch auf Grund ihrer biologischen Eigenschaften. Anders ist es jedoch bei Gold(I)-Bis-Carbenkomplexen, welche im Vergleich seltener sind. Besonders heteroleptische Gold(I)-Bis-Carbenkomplexe sind bisher kaum untersucht.

Mittels einer modifizierten Variante der „schwache-Base-Route“ konnten wir eine Bibliothek an verschiedenen homo- und heteroleptischen Gold(I)-Bis-Carbenkomplexen mit bis zu vier verschiedenen Substituenten erstellen. Alle Komplexe wurden mittels NMR-Spektroskopie, Hochauflösungs-Massenspektrometrie (HRMS) und wenn möglich mittels Röntgen Einkristalldiffraktometrie charakterisiert.

Die verwendeten Substituenten wurden auf Grund ihrer biologischen oder chemischen Eigenschaften gewählt, unter anderem ihrer Fluoreszenz, Anreicherung in Zellen, Wasserlöslichkeit oder ihrer stabilisierenden Eigenschaften. Das beinhaltet Hydroxy-, Acetyl-, Anthracenyl-, Triphenylphosphonium- und Mesityl-Gruppen.

Weiterhin wurden einige der Komplexe auf mögliche Postfunktionalisierung getestet, besonders auf die Möglichkeit Veresterungsreaktionen an ihnen durchzuführen.

Eine Auswahl der hergestellten Komplexe wurde auf eine mögliche biologische Aktivität an den drei Zelllinien HEPG2, A2780 und A2780cis getestet.

Weiterhin wurden zu Vergleichszwecken zwei NHC-Tetraacetylthioglucose-Gold(I)-Komplexe als Analoge zu Auranofin hergestellt und ebenfalls auf ihre biologische Aktivität getestet.

1. Einleitung und Motivation

1.1 Einleitung

1.1.1 Carbene und ihre Metallkomplexe

Historisches

Bereits 1895 vermutete John Ulric Nef die Existenz des zweiwertigen Kohlenstoffs in Form des Methylen und plante dieses, oder eines seiner Derivate, zu synthetisieren, was ihm jedoch nie gelang^[1]. Tatsächlich dauerte es noch fast einhundert Jahre bis es schließlich Guy Bertrand 1988^[2] und Anthony Joseph Arduengo 1991^[3] gelang stabile Carbene zu synthetisieren und isolieren (**Abbildung 1**).

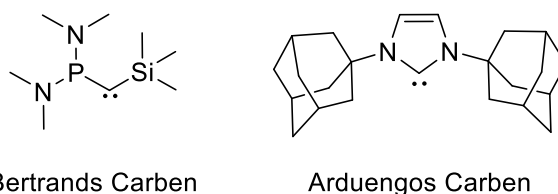


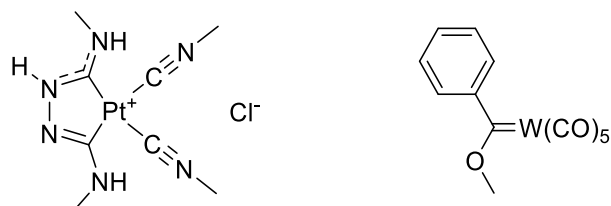
Abbildung 1: Die ersten beiden synthetisierten und isolierten Carbene

Der Begriff „Carben“ als Synonym zum „Methylen“ entstammt angeblich einer nächtlichen Taxifahrt, auf welcher William von Eggers Doering, Robert Burns Woodward und Saul Winstein gemeinsam auf den Namen kamen und ihn fortan verwendeten^[4].

Auf Grund ihres Elektronensextetts am Kohlenstoff sind Carbene notorisch instabil und es erforderte stabilisierende Heteroatome in ihrer direkten Nachbarschaft – Phosphor und Silizium in Bertrands und Stickstoff in Arduengos Carben – um sie isolierbar zu machen. Arduengos Carben legte damit den Grundstein für die Klasse der *N*-Heterozyklischen-Carbene, kurz NHCs. Diese relativ einfach zu synthetisierenden und stabilen Carbene führten zu etwas, was in der Literatur oft als „explosionsartiger Anstieg“ der Forschung in der Carbenchemie bezeichnet wird und „Carbene von Laborkuriositäten zu Substanzen von enormer Bedeutung“ werden ließ^{[5]–[7]}.

Deutlich älter als die freien, stabilen Carbene sind ihre Metallkomplexe. So entstand bereits 1915 Lew A. Tschugajews „rotes Salz“ – obwohl dieses noch bis 1970 nicht als Carbenkomplex identifiziert werden konnte^{[8]–[10]}. Als einer der ersten Carbenkomplexe gilt der 1964 von Ernst Otto Fischer publizierte Wolfram Komplex (**Abbildung 2**). Dank diesem Komplex werden Carbene, welche in

Nachbarschaft zum carbenischen Kohlenstoff ein Heteroatom aufweisen und sich im Singulett Zustand befinden, als Fischer-Carbene bezeichnet^[11].

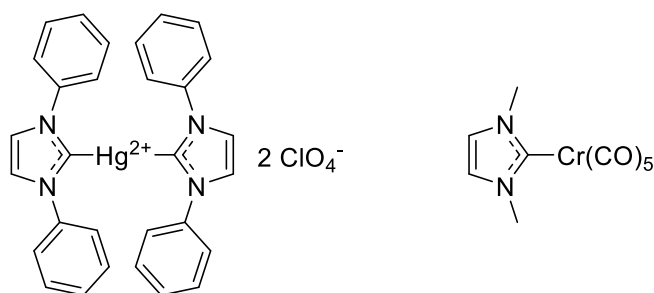


Tschugajews rotes Salz Fischers Carbenkomplex

Abbildung 2: Zwei der ersten Carbenkomplexe

Bekannt als die ersten *N*-Heterocyclischen-Carbenkomplexe wurden die 1968 unabhängig voneinander publizierten Übergangsmetall-Carbenkomplexe von Hans-Werner Wanzlick^[12] und Karl Öfele^[13].

(**Abbildung 3**)

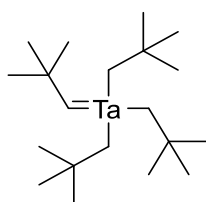


Wanzlicks Carbenkomplex Öfeles Carbenkomplex

Abbildung 3: Die zwei ersten *N*-Heterozyklischen-Carben Komplexe

Bereits bei diesen Komplexen zeigte sich die stabilisierende Wirkung von NHCs, was unter anderem Arduengo zur Untersuchung dieser Art der Carbene brachte und damit auch zur Synthese des ersten Carbens führte, welches „in Flaschen abfüllbar“ war^{[3],[7],[14]}.

1974 gelang es Richard Royce Schrock ein „Alkylcarben“ herzustellen^[15], bei welchem es sich um den ersten Carbenkomplex handelte, bei dem ein Triplett Zustand vorliegt (**Abbildung 4**). Nach ihm wurde diese Klasse der Carbene Schrock-Carbene benannt. Triplett Carbene sind im Allgemeinen weniger stabil als Singulett Carbene^[16].



Schrocks Alkylcarben

Abbildung 4: Der erste Triplett Carbenkomplex

Elektronische Eigenschaften

Mit Ausbreitung der Carbenchemie stellte sich auch die Frage, wie die elektronischen Zustände am carbenischen Kohlenstoff sind und welche Bindungsverhältnisse in den Metallkomplexen vorliegen.

Bei einem Singulett-Carben besetzen die zwei freien Elektronen als Elektronenpaar ein sp^2 -Hybrid-orbital, während diese bei einem Triplett-Carben je ein entartetes p -Orbital besetzen^{[10],[17],[18]}. Siehe **Abbildung 5**.



Abbildung 5: Elektronenverteilung eines Singulett-Carbens (links) und eines Triplett-Carbens (rechts)

Im Falle von NHCs handelt es sich für gewöhnlich um Singulett-Carbene. In diesem Fall erfährt das Carben weitere Stabilisierung durch seine beiden benachbarten Stickstoffatome. Diese können mit ihren beiden freien Elektronenpaaren Elektronendichte für das leere p -Orbital des Carbens bereitstellen. Gleichzeitig haben die Heteroatome eine elektronenziehende Wirkung auf den carbenischen Kohlenstoff, wodurch dessen Elektronendichte reduziert wird (**Abbildung 6**). Damit haben sie einen stabilisierenden Einfluss auf das Carben^{[7],[17]}.

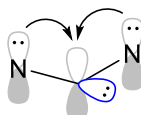


Abbildung 6: Stabilisierung des Carbens durch seine Nachbarn

NHCs sind neutrale Liganden, welche, ähnlich den Phosphinen, mit einer Dativbindung an ein Metall koordinieren^{[7],[17]}.

In einem Carben-Übergangsmetall-Komplex fungiert das freie Elektronenpaar als starker σ -Donor und geht eine klassische $\sigma \rightarrow d$ Hinbindung mit dem Übergangsmetall ein. Weiterhin tragen zu der Kohlenstoff-Metall-Bindung noch die $d \rightarrow \pi^*$ Rückbindung und, bei elektronenarmen Metallen, die $\pi \rightarrow d$ Hinbindung bei^{[7],[17],[19]}. Siehe **Abbildung 7**.

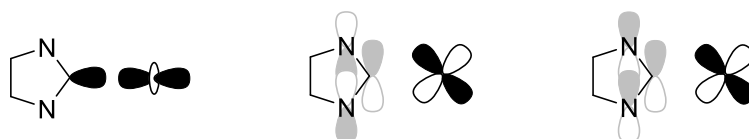


Abbildung 7: Schematische Darstellung der drei Bindungsvarianten (v.l.n.r.: $\sigma \rightarrow d$, $d \rightarrow \pi^*$, $\pi \rightarrow d$)

Synthese von NHC-Komplexen

Zur Synthese von NHC-Komplexen existiert eine Vielzahl an Strategien, die oft, aber nicht immer, nach ähnlichen Prinzipien funktionieren.

Die ersten NHC-Komplexe von Öfele und Wanzlick wurden beide durch simples Erhitzen des jeweiligen Imidazoliumsalzes mit einer Metallverbindung hergestellt^{[12],[13],[20]}.

Zwei *in situ* hergestellte NHCs können zusammen in einer Gleichgewichtsreaktion dimerisieren. Dieses Gleichgewicht wird nach seinem Erstbeschreiber Hans-Werner Wanzlick auch als „Wanzlick-Gleichgewicht“ bezeichnet. 1977 gelang es Michael F. Lamppert und Peter L. Pye mithilfe dieses Gleichgewichtes mehrere NHC-Komplexe herzustellen; allerdings nur mit gesättigten NHCs^{[20],[21]}.

Mit der Entwicklung von Arduengos Carben kam das Nutzen von freien Carbenen auf. Mit einer starken Base wird das Proton in 2-Position abstrahiert und das entstehende freie Carben, oft unter Schutzgas und/oder *in situ*, mit einer Metallverbindung umgesetzt^{[20],[22]}.

2002 fanden Igor Tkatchenko und Robin D. Rogers zufällig einen Weg über NHC-CO₂ Addukte NHC-Komplexe zu synthetisieren. Das entsprechende Addukt kann entweder durch Zugabe von Kohlenstoffdioxid zum freien Carben oder durch direkte Carboxylierung am Imidazoliumgrundgerüst erfolgen^{[20],[23]}. Diese Methode ist als „Carben Transfer Method“ bekannt^[20].

Eine Alternative zum NHC-CO₂ Addukt bietet das Imidazolium-Hydrogencarbonatsalz, welches 2012 erstmals von Joan Vignolle und Daniel Taton beschrieben wurde^{[20],[24]}. Dieses kann durch Umsetzen des NHC-HCl Salzes mit Kaliumhydrogencarbonat unter inerten Bedingungen erhalten und anschließend mit einer Metallverbindung zum NHC-Komplex umgesetzt werden^{[20],[24]}.

Etwas älter und um ein Vielfaches bekannter ist die 1998 von Ivan J. B. Lin und Harrison M. J. Wang publizierte Transmetallierungsreaktion ausgehend von Silber-NHC-Komplexen. Silber-NHC-Komplexe lassen sich leicht aus Silber(I)oxid und Imidazoliumsalzen bilden. Zugabe von einer Übergangsmetallverbindung transmetalliert den NHC-Komplex von Silber zu einem anderen Metall^{[20],[25]}. Ähnliche Reaktionen sind auch mit Kupfer-NHC-Komplexen möglich^{[20],[26]}.

Die Transmetallierungsreaktion ist einfach und funktional, jedoch nicht atomeffizient. Es fällt immer ein Äquivalent Silber/Kupfer als Abfall an. Eine Alternative dazu ist die von Stephen P. Nolan etablierte „Weak Base Route“ – die schwache Basenroute. Erstmals beschrieben 2012^{[27],[28]} wurde die Methode von Nolan 2013 aufgegriffen und weitestgehend optimiert. Dabei wird in einer Eintopfreaktion das Carben *in situ* mit einer schwachen Base, typischerweise Kaliumcarbonat, gebildet und

direkt mit der Metallverbindung umgesetzt. Als Lösungsmittel genügen oft gebräuchliche Lösungsmittel technischer Qualität wie Aceton^{[20],[29]}. Die Methode wird seit dem konstant weiterentwickelt^[20].

Hervor sticht die „Isonitril Methode“, da bei ihr als einziges kein Azolring als Edukt vorliegt, sondern ein Metallisonitrilkomplex, welcher dann unter einem Ringaufbau zu einem NHC-Komplex umgesetzt wird^{[20],[30]}.

1.1.2 Gold und seine Chemie

Historisches

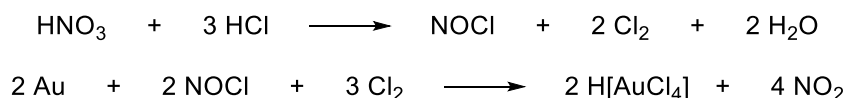
Gold, das gelb schimmernde, korrosionsbeständige Edelmetall, welches an Platz 79 des Periodensystems steht und dessen Symbol **Au** sich vom lateinischen *Aurum* ableitet, fasziniert die Menschen seit über 5000 Jahren^[31]. Als eines der Metalle, welches gediegen in der Natur vorkommt, mit seiner auffälligen Farbe, hohen Dichte und geringen Härte fiel es bereits den Menschen in der Antike ins Auge^[32]. Bereits die alten Ägypter nutzten es um ca. 2000 v. Chr. als Zahlungsmittel und um etwa 700 v. Chr. entstanden die ersten Goldmünzen^[33]. Als Schmuck oder auch als mehr oder weniger wirksames Therapeutikum für die verschiedensten Leiden begleitet Gold die Menschheit durch ihre Geschichte. Tatsächlich hat Gold die Menschen schon immer angetrieben. Ob es die Kolonialisierung Amerikas, oder auch nur ein sogenannter „Goldrausch“ war, die Menschen folgen seit jeher dem Gold^{[31]–[33]}.

Die Chemie des Goldes ist jedoch um einiges jünger. Es begann mit dem Lösen von Gold in Königswasser – was seinen Namen daher hat, da es die „königlichen“ Metalle Gold und Platin lösen kann – im 14. Jahrhundert^[34]. Verglichen mit anderen Metallen nahm die Forschung an Gold jedoch erst spät Fahrt auf: Auch wenn bereits Anfang des 20. Jahrhunderts Robert Koch $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ gegen Bakterien testete^{[33],[34]} und goldhaltige Medikamente gegen rheumatoide Arthritis eingesetzt wurden, begann der rasante Anstieg der Goldchemie erst in den 70er Jahren des 20. Jahrhunderts^{[31],[33],[34]}.

Eigenschaften & Chemie

Gold als Element befindet sich an Platz 79 im Periodensystem der Elemente und gehört damit zur Gruppe 11, welche man auf Grund ihrer historischen Verwendung auch als Münzmetalle kennt. Mit seiner Atommasse von 196.96 Da und seiner Dichte von 19.32 g/cm^3 würde man es als Schwermetall bezeichnen. Seine häufigsten Oxidationsstufen sind 0, +I und +III, wobei auch die Oxidationsstufen -I, +II und +V bekannt sind^[32].

Gold löst sich nicht in reinen anorganischen Säuren. Erst Königswasser, also eine 1:3 Mischung von konzentrierter Salpetersäure und konzentrierter Salzsäure, bringt es in Lösung, wie in **Schema 1** gezeigt.



Schema 1: Das Lösen von Gold in Königswasser

Als Tetrachlorgoldsäure liegt Gold in der Oxidationsstufe +III vor und weist eine quadratisch planare Geometrie auf, welche typisch für Gold(III) ist. Gold(III) ist isoelektronisch zu Platin(II) und ähnelt diesem in vielen seiner Eigenschaften. Gold(III) ist empfindlich für Reduktionen und lässt sich leicht zu Gold(I) reduzieren. Gold(I) Verbindungen weisen in der Regel eine lineare Geometrie auf, wobei der Winkel oft nahe des idealen 180° Winkels liegt^[35].

Bei Gold(I) Verbindungen tritt ein Phänomen auf, welches als „Aurophilie“ bezeichnet wird – zwei Gold(I) Kerne neigen dazu sich gegenseitig anzuziehen, was bei einer Elektronenkonfiguration von 5d¹⁰ nicht zu erwarten ist. Die dabei beobachtbaren Abstände liegen in dem Bereich von 2.5 – 3.5 Å, was unterhalb der Summe der van-der-Waals Radien zweier Goldatome von 3.8 Å liegt^[36].

Anwendungen – Katalyse

Eins der beiden Hauptanwendungsgebiete der Goldchemie ist die Katalyse^[32]. Gold galt lange Zeit als katalytisch inaktives Metall, bis es 1987 Haruta *et al.* gelang mittels eines goldhaltigen Katalysators Kohlenstoffmonoxid zu oxidieren^{[32],[37]}. In den folgenden Jahren wurde Goldkatalyse zu einem wichtigen Forschungsgebiet. Gold kann sowohl als heterogener Katalysator eingesetzt werden, oft in Form von Goldnanopartikeln, oder als homogener Katalysator, wobei in wässrigen Medien Tetrachlorgoldsäure oder Goldhalogenide dominieren und in organischen Medien Goldorganyle^{[32],[38]}.

Anwendungen – Medizin

Das andere Hauptanwendungsgebiet der Goldchemie ist in der Medizin. Allein auf Grund seiner offensichtlichen Eigenschaften, wie seiner Farbe und seiner Korrosionsresistenz, wurde Gold bereits in der Antike eine heilende Wirkung zugeschrieben^[32]. Auch wenn sich diese antiken Anwendungen heute in ihrer Wirksamkeit als bestenfalls zweifelhaft herausstellen, sind moderne, auf Gold basierende Therapeutika bekannt und im Umlauf^[39].

Beginn der modernen Geschichte von Gold als Therapeutikum, der Chrysotherapie, stellt die Forschung Robert Kochs, welcher 1890 herausfand, dass Goldcyanid das Wachstum von Tuberkulose Bakterien inhibiert^[40]. 1925 entdeckte Jaques Forestier die Wirkung von Natrium-Goldthiopropanol-Sulfonat gegen rheumatoide Arthritis^{[41],[42]} und bis heute ist rheumatoide Arthritis eines der Hauptanwendungsgebiete der Chrysotherapie^[32]. Grundsätzlich lässt sich dabei in zwei Klassen an Chrysotherapeutika unterteilen: Gold(I)thiolate und Triethylphosphingold(I)tetraacetylthioglucose, auch bekannt als Auranofin. Gold(I)thiolate, wozu neben Natrium-Goldthiopropanol-Sulfonat auch Goldthiomalate, Goldthioglucose und Goldthiosulfate zählen, werden in einer Vielzahl von Präparaten verwendet. Sie sind grundsätzlich polymer, anionisch und wasserlöslich und werden für gewöhnlich intramuskulär verabreicht^[32].

Bei Auranofin (**Abbildung 8**) hingegen handelt es sich um eine monomere, neutrale und wasserunlösliche Verbindung. Auranofin wird für gewöhnlich in Tablettenform verabreicht und wird über den Darm resorbiert^[32].

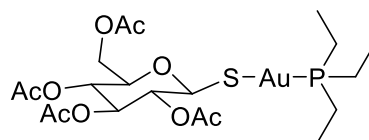


Abbildung 8: Vereinfachte Struktur von Auranofin

Potentielle Anwendung – Krebstherapie

Als in den 1980er Jahren mit Cisplatin eines der ersten Chemotherapeutika verfügbar wurde, war auf Grund der massiven Nebenwirkungen das Interesse an Alternativen bereits groß. Da Gold(III) isoelektronisch zu Pt(II) ist ließ sich vermuten, dass es eine ähnliche Wirkung zeigen könnte, was tatsächlich 1999 auch bestätigt werden konnte^[43].

Da es bereits Gold(I) Präparate gab, lag es nahe diese auf ihre Antitumoraktivität zu testen. Es stellte sich dabei heraus, dass die Gold(I)thiolate selbst praktisch keine Wirkung gegen Tumore zeigen – Auranofin hingegen schon^[44]. Diese Erkenntnis resultierte in einem rasanten Anstieg der Forschung nach Goldpräparaten mit Antitumoraktivität.

1.1.3 Die Volkskrankheit Krebs und ihre Therapie

Krebs in Zahlen

In Deutschland erkranken jedes Jahr rund 500 000 Menschen an einer Form von Krebs. Im Jahr 2019 waren es etwa 523 700 Menschen, im Jahr 2020 etwa 493 200 Menschen. Dabei sind generell mehr Männer als Frauen betroffen. Die häufigsten Krebsarten bei Frauen sind Brustdrüsen- (30.5 %), Darm- (10.5 %) und Lungenkrebs (9.8 %), bei Männern Prostata- (25.1 %), Lungen- (13.1 %) und Darmkrebs (11.7 %). Insgesamt sterben jährlich über 200 000 Menschen in Deutschland an Krebs^[45].

Krebs als Gesamtes ist nach Herz-Kreislauf-erkrankungen die häufigste Todesursache in Deutschland. Zwar sind mittlerweile viele Krebsarten behandelbar, doch Resistenzen gegen Chemotherapeutika, sowie deren starke Nebenwirkungen machen die Forschung nach weiteren Therapiemöglichkeiten unabdingbar.

Grundlagen Krebs

Bei Tumoren handelt es sich um eine unkontrollierte Zellwucherung. Spricht man von „Krebs“ meint man für gewöhnlich eine bösartige Gewebsneubildung (maligne Neoplasie) die zu einem bösartigem Tumor (Malignom) führt. Ist dieser Tumor in der Lage in gesundes Gewebe einzudringen oder Metastasen zu bilden, spricht man von einem bösartigen Tumor^[46]. Der Begriff „Krebs“ fasst dabei umgangssprachlich beides zusammen^[47].

Ein Tumor beginnt als eine einzelne Zelle. Um zu einem ausgewachsenen Tumor zu werden, muss diese Zelle eine Mutation besitzen, welche sie in verschiedenen Eigenschaften verändert^[48].

Zum einen muss das Gleichgewicht von Oncogenen, also Genen, die verantwortlich für Zellwachstum/Zellproliferation sind, und von Tumorsuppressorgenen, welche übermäßiges Zellwachstum eindämmen sollen, gestört sein. Dies kann entweder auf Grund einer Überfunktion der Oncogene, oder einer Unterfunktion der Tumorsuppressorgene erfolgen^{[46],[49],[50]}.

Ein besonderes Tumorsuppressorgen ist dabei das Gen *TP53*, denn dieses Gen kontrolliert die Synthese des Proteins *p53* in Säugetieren. Protein *p53* reguliert unter anderem die Apoptose von Zellen. Unter Apoptose versteht man den vorprogrammierten Zelltod, welcher ausgelöst wird, wenn eine Zelle als beschädigt erkannt wird. Damit ein Tumor überhaupt wachsen kann, muss die Apoptose in irgendeiner Form umgangen werden. Ein Hauptansatzpunkt der Krebstherapie ist deshalb das kontrollierte Auslösen der Apoptose zum Beispiel durch die Reaktivierung von *TP53*^{[46],[51],[52]}.

Eine weitere Eigenschaft von Tumorzellen ist, dass sie über einen deutlich verlängerten Wachstums- und Teilungszyklus verfügen müssen, als gesunde Zellen. Gesunde Zellen haben eine begrenzte Anzahl an Zyklen die sie durchleben, ehe eine Zelllinie durch eine neue ersetzt wird – bei Krebszellen ist dies nicht der Fall, man spricht von Immortalisierung. Dies erlaubt es Krebszellen über viele Jahre zu wachsen, bis weitere Mutationen auftreten, welche Tumorwachstum begünstigen^{[46],[53]}.

Essenziell für Tumore ist auch ihre Energieversorgung. Wächst ein Tumor, erreicht er irgendwann eine Größe, wo seine innersten Zellen nicht weiter mit Energie versorgt werden können, der Tumor stagniert. Dies ändert sich, wenn ein Tumor die nötige Mutation zur Angiogenese aufweist, der Bildung neuer Blutgefäße, über welche er wieder mit Blut und damit mit Nährstoffen versorgt werden kann. Unterbindung der Angiogenese ist eine effektive Methode zur Unterdrückung von Tumorwachstum und daher ebenfalls ein häufiges Ziel der Krebstherapie^{[46],[54]}.

Auch wenn Tumore selbst bereits problematisch sein können, sind sie jedoch oft nicht Hauptgrund für die Mortalität von Krebs – Primärtumore selbst sind nur für etwa 10 % der krebsbedingten Todesfälle verantwortlich – sondern die Ausbreitung von Tumorzellen in den restlichen Organismus. Breitet ein Tumor sich in anderes, gesundes Gewebe aus, bezeichnet man dies als Invasion. Spalten sich Tumorzellen ab und siedeln sich, transportiert durch den Blutstrom oder das Lymphsystem, anderswo wieder an, nennt man sie Metastasen. Invasive Prozesse und Metastasierung laufen oft gemeinsam ab. Sie sind gemeinsam die Ursache von den verbliebenen 90 % der Mortalität^{[46],[55]}.

Um Tumore und Krebs zu bekämpfen reicht selten ein einzelnes Medikament aus. Nur in wenigen Fällen existiert überhaupt ein Medikament, welches Krebs an der Ursache bekämpfen kann. Daher setzt sich Krebstherapie oft aus mehreren Komponenten, wie chirurgische Eingriffe, Radio-, Im-muno-, oder Chemotherapie zusammen.

Chemotherapie

Unter Chemotherapie versteht man die medikamentöse Behandlung von Krankheiten mit einem chemischen Wirkstoff, dessen Ziel es ist den Erreger der Krankheit zu eliminieren oder zumindest am weiteren Wachstum zu hindern^{[56],[57]}. Es existieren sowohl Chemotherapien für infektiöse Krankheiten, als auch für Krebserkrankungen. Die Chemotherapeutika werden in letzterem Fall als Zytostatika bezeichnet^{[56],[58]}.

Das Konzept der Chemotherapie ist dabei kein neues. Bereits Paul Ehrlich veröffentlichte 1906 in der Frankfurter Zeitung und Handelsblatt einen Beitrag zu den „Aufgaben der Chemotherapie“^[57]. Zur damaligen Zeit war die Anzahl der Chemotherapeutika noch sehr gering – Paul Ehrlich nennt im Jahr

1906 gerade einmal vier Stück: Chinin gegen Malaria, Quecksilber gegen Syphilis, Salicylsäure gegen Gelenkrheumatismus und Trypanrot mit Arsen gegen Trypanosomen^[58].

Es dauerte noch über sechzig Jahre bis das erste Zytostatika erkannt wurde: Cisplatin (**Abbildung 9**). 1969 veröffentlichten Barnett Rosenberg *et al.* ihre Erkenntnisse zur Wirkung von Platinverbindungen gegen Tumorzellen^[59].

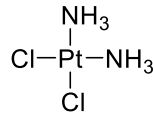


Abbildung 9: Struktur von Cisplatin

Cisplatin wurde daraufhin schnell zu einem weitverbreiteten Chemotherapeutikum, welches gegen eine Vielzahl von Krebsarten, unter anderem Hoden-, Eierstock- und Lungenkrebs, eingesetzt wird^[60].

Problematisch bei Cisplatin sind jedoch vor allem zwei Dinge: Die starken Nebenwirkungen und die Resistenz vieler Tumore gegen Cisplatin. Daher werden permanent Alternativen zu Cisplatin gesucht. Bisher wurden nur zwei Platinkomplexe gefunden, welche zwar eine Verbesserung darstellen, aber immer noch unter ähnlichen Problemen leiden wie Cisplatin: Carboplatin und Oxaliplatin^[60] (**Abbildung 10**).

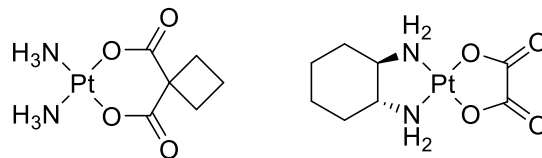


Abbildung 10: Strukturen von Carbo- und Oxaliplatin

Der Wirkmechanismus von Platinkomplexen gegen Krebs

Cisplatins Wirkung ist vielfältig und verläuft über mehrere, konkrete Mechanismen. Hauptangriffspunkt von Cisplatin ist die DNS. Das Platin bildet während der Zellteilung ein verbückendes Addukt zwischen zwei DNS-Strängen, was die DNS-Replikation verhindert und dadurch zur Apoptoseeinleitung führt^[56]. Unter anderem reagiert auch das Tumorsuppressorgen *TP53*, welches in vielen Tumoren durch Mutation beschädigt ist, leichter auf mit Cisplatin verknüpfte DNS als auf unverknüpfte, beschädigte DNS^{[56],[61]}.

Weiterhin löst Cisplatin scheinbar in Zellen eine gewisse Menge an oxidativem Stress aus, welcher letztlich zum Tod der Zelle führen kann. Allerdings scheinen Tumorzellen, welche eine erhöhte

Resistenz gegen oxidativen Stress besitzen dadurch auch eine erhöhte Resistenz gegen Cisplatin zu besitzen^{[56],[62]}.

Cisplatin erhöht außerdem die Wirksamkeit von TRAIL (Tumor necrosis factor-related apoptosis-inducing ligand), einem körpereigenem Protein, welches zur Tumorbekämpfung beiträgt und könnte daher auch in Kombination mit TRAIL Gentherapien eingesetzt werden^{[56],[63]}.

Zu weiteren Wirkmechanismen zählen außerdem die Interaktionen von Cisplatin mit dem Calciumgehalt von Zellen, sowie mögliche Interaktionen mit Mitochondrien^[56].

Resistenz gegen Chemotherapeutika

Eines der großen Probleme von Chemotherapeutika sind, ähnlich wie bei Antibiotika, Resistenzen gegen sie. Dabei sind die Mechanismen der Resistenzen gegen Chemotherapeutika ebenso zahlreich und komplex wie ihre Wirkmechanismen. Grundsätzlich kann zwischen zwei Arten der Resistenz unterschieden werden: Intrinsischer und akquirierter Resistenz.

Bei intrinsischer Resistenz handelt es sich um von vorne herein vorhandene Resistenzen. Dazu zählen Wirkungsverlust durch Deaktivierung in der Blutbahn oder bereits im Vorhinein vorhandene Mutationen, welche den Wirkmechanismus eines Chemotherapeutikums behindern.

Bei akquirierter Resistenz handelt es sich um im Verlauf einer Therapie erworbene Resistenzen. Dies kann ähnlich wie bei Bakterien durch das Absterben der empfindlichen, bei gleichzeitigem Überleben und späterer Profilierung der unempfindlichen Zellen geschehen^{[46],[56],[62],[64]}.

Daher ist die Suche nach Alternativen nach wie vor von großer Bedeutung – und wie bereits erwähnt bieten sich als eine Alternative Gold(I)-Komplexe an^[44].

1.1.4 Goldkomplexe als Chemotherapeutika

Thioredoxin Reduktase und der Wirkmechanismus von Goldkomplexen gegen Tumore

Einer der Gründe warum Gold(I)-Komplexe interessant für die Forschung sind, ist die Tatsache, dass sie einen anderen primären Wirkmechanismus gegen Zellen besitzen als Cisplatin. Gold(I) Verbindungen sind potente Inhibitoren für das Enzym Thioredoxin Reduktase (TrxR). TrxR liegt in zwei Formen vor; einmal als zelluläre Thioredoxin Reduktase (TrxR1) und als mitochondriale Thioredoxin Reduktase (TrxR2)^[65]. TrxR spielt in verschiedensten Systemen der Zelle eine Rolle, so trägt es maßgeblich zum antioxidativen Netzwerk bei und wirkt bei der Redox Regulation mit^[65]. Hauptaufgabe von TrxR ist dabei die Reduktion von Disulfiden in Thioredoxin (Trx) zu Thiolen^[65]. Trx übt selbst eine

ähnliche Aufgabe aus; es dient zur Reduktion von Disulfiden in Proteinen zu Dithiolen. Dabei fungiert reduziertes Nicotinamidadenindinukleotidphosphat (NADPH), auch bekannt als Coenzym II, als Protonen Lieferant^[66]. Der Redoxzyklus ist in **Abbildung 11** dargestellt.

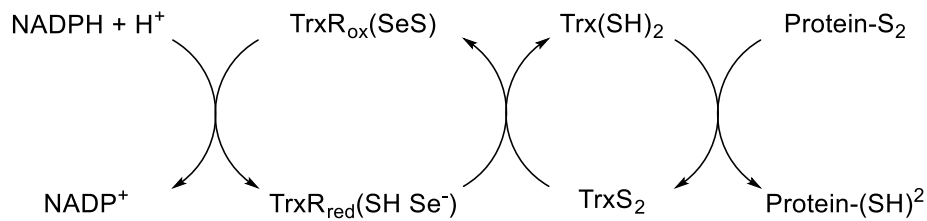


Abbildung 11: Redoxzyklus von Trx und TrxR^[66]

Dabei spielt es auch eine Rolle in der Atmungskette der Mitochondrien, da Trx auch von Wasserstoffperoxid oxidiert werden kann, verhindert ein inhibiertes TrxR die Reduktion von Trx^{[67][66]}.

Eine gesonderte Rolle als Ziel für die Tumorbekämpfung kommt allerdings der mitochondrialen TrxR2 zu. Mitochondriales Thioredoxin (Trx2) und TrxR2 spielen eine wichtige Rolle bei der Apoptose von Zellen. So führt eine Senkung des Trx2 Gehalts in einer Zelle zu erhöhtem oxidativem Stress, erhöhter Apoptoserate und geringerem Zellwachstum; alles Eigenschaften welche für die Chemotherapie von Interesse sind^[68].

Durch die Inhibierung von TrxR2 wird außerdem die Permeabilität der Mitochondrienmembran erhöht, wodurch Cytochrom c und weitere Apoptose induzierende Proteine freigesetzt werden, welches Teil des Apoptoseapparats der Zelle ist^{[66],[67],[69]}. Der Prozess ist in **Abbildung 12** abgebildet.

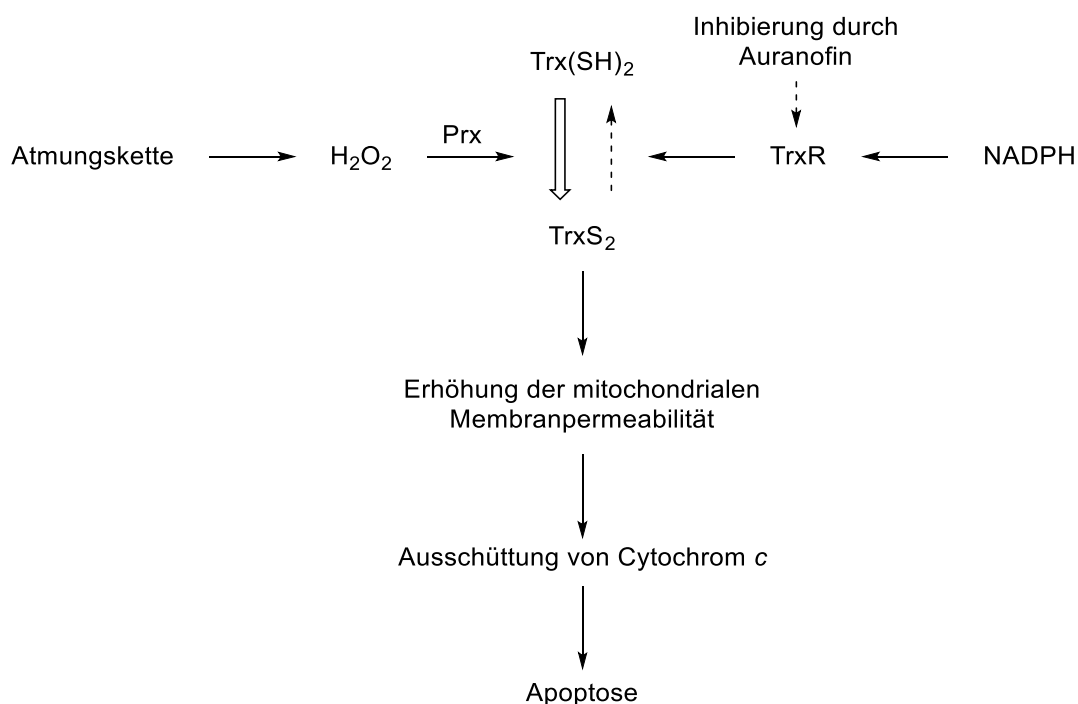


Abbildung 12: Inhibitionsmechanismus von TrxR durch Auranofin^{[66],[67]}

Prx, Peroxiredoxin (Thioredoxin peroxidase); Trx(SH)₂, reduziertes Trx; TrxS₂, oxidiertes Trx

Gold(I) Komplexe inhibieren sowohl TrxR1 als auch TrxR2. Bereits geringe Mengen Auranofin führen zum Anschwellen von Mitochondrien, was in direktem Zusammenhang mit der Permeabilität der Membran und dem Trx-TrxR Gleichgewicht steht^[69].

Im Falle von Auranofin fungiert die Substanz als Prodrug; heißt die eigentlich aktive Form des Wirkstoffs entsteht erst im Verlauf der Metabolisierung der Substanz. Dabei tauscht, beim Beispiel Auranofin, zunächst der Acetylthioglucose-Rest gegen Serumalbumin aus. Von da aus bindet es weiter an entweder eine Selenpezies oder an ein Cyanid. Eine Bindung an den Selenocysteinrest von TrxR führt dabei letztlich zur Inhibierung der TrxR^{[39],[66]}.

Gold-NHC-Komplexe als Phosphin Alternativen

Gold-NHC-Komplexe ähneln in vielen Eigenschaften ihren Phosphin Analoga. So sind NHCs ähnlich starke Elektronen Donore wie Phosphine und weisen ähnliche starke σ -Bindungen zum Metallion auf^{[66],[70]}. Sie sind synthetisch jedoch oft leichter zu handhaben und bieten durch ihr Imidazolgrundgerüst eine große Flexibilität was Funktionalisierbarkeit betrifft^{[66],[71]}.

Grundsätzlich zeigen Gold-NHC-Komplexe eine vergleichbare Wirkung gegen Tumorzellen, wie ihre Phosphin Analoga, sind aber ähnlich unspezifisch^{[71]–[73]}. Ihre gute Funktionalisierbarkeit, bietet jedoch Möglichkeiten ihre Selektivität zu erhöhen.

Neben den typischen Gold(I)-Mono-NHC-Komplexen finden Gold(I)-Bis-NHC-Komplexe weniger Beachtung, besonders heteroleptische Bis-NHC-Komplexe sind selten. Johnathan L. Sessler und Johnathan F. Arambula konnten jedoch zeigen, dass auch diese Komplexe eine Aktivität gegen Tumorzellen besitzen^{[74],[75]}. Dies ermöglicht, neben der Erweiterung um zusätzliche Wirkmechanismen, auch weitere Funktionalisierungsmöglichkeiten.

Selektivität – Lipophile Kationen

Ein großes Problem von Chemotherapeutika ist ihre Selektivität. Im Idealfall würde ein Wirkstoff ausschließlich Tumorzellen angreifen, gesunde Zellen aber unangetastet lassen. Dies ist leider nicht der Fall. Cisplatin zum Beispiel wirkt allgemein bei fast jeder Form sich schnell teilender Zellen^[76]. Dies führt zu den bekannten Nebenwirkungen von Cisplatin, wie unter anderem Übelkeit und Haarverlust. Steuerung der Selektivität ist also essenziell für die Weiterentwicklung von Chemotherapeutika.

Ein möglicher Ansatz dafür ist die Verwendung von lipophilen Kationen. Viele Mitochondrien in Krebszellen haben ein erhöhtes Membranpotential, also einen höheren Protonengradienten, als gesunde Zellen^[77]. Dies macht sie anfällig für lipophile Kationen, welche sich leicht in ihnen akkumulieren^[66].

Bekannt als ein solcher Akkumulator ist Triphenylphosphonium (TPP), welches sich pro einem Potential Unterschied von ca. 60 mV etwa zehnfach stärker in Mitochondrien anreichert^{[78],[79]}. Dies entspricht recht genau dem Potentialunterschied von 60 mV von gesunden Zellen und Tumorzellen, wobei dies natürlich abhängig vom Tumor ist^[77].

Selektivität – Der Warburg-Effekt

Im Jahr 1924 fand Otto Heinrich Warburg heraus, dass Tumorzellen einen veränderten Stoffwechsel aufweisen. Statt wie normale, gesunde Zellen produzieren viele Tumorzellen einen Großteil ihrer Energie mittels Glykolyse mit anschließender Milchsäure/Laktat Abscheidung. Dieser Vorgang wird auch in gesunden Zellen beobachtet, allerdings nur, wenn diese Zellen auf Grund von erhöhter körperlicher Aktivität sauerstoffunterversorgt sind. Man bezeichnet dies dann als anaerobe Glykolyse. Tumorzellen arbeiten nach diesem Prinzip jedoch auch, wenn sie ausreichend mit Sauerstoff versorgt sind, was Warburg als aerobe Glykolyse bezeichnete^[80]. Diese Eigenschaft wurde nach Otto Warburg auch „Warburg-Effekt“ genannt.

Warburg selbst vermutete, dass diese Eigenschaft von Tumorzellen letztlich der Auslöser von Krebs sei; was sich in späteren Jahren jedoch nicht bewahrheitete. Der Warburg-Effekt ist mehr Symptom von Krebs, als dessen Auslöser^[81].

In Zahlen bewirkt der Warburg-Effekt, dass Tumorzellen aus einem Molekül Glukose nur zwei Einheiten Adenosintriphosphat (ATP) herstellen, statt wie gesunde Zellen 32^[81]. Das bedeutet, dass Tumorzellen bei gleichem Energieverbrauch einen sechzehnfach höheren Glukosebedarf haben als gesunde Zellen. Diese Eigenschaft wurde bereits vielfach als Angriffspunkt zur gezielten Behandlung von Krebs untersucht, bis heute aber ohne nennenswertes Ergebnis^[82].

1.2 Motivation

Die Flexibilität von Gold(I)-NHC-Komplexen beruht maßgeblich auf der Modifizierbarkeit des Imidazolgrundgerüsts. Mit zwei Stickstoffatomen, welche über eine Vielzahl von Syntheserouten modifiziert und funktionalisiert werden können, ist es möglich ihre Eigenschaften nach Belieben zu steuern. Unter diesem Gesichtspunkt sollten funktionalisierte Gold(I)-Carben-Komplexe synthetisiert werden, welche für den Einsatz in biologischen Systemen vorteilhafte Eigenschaften aufweisen. Bereits bei den ersten Synthesen fiel dabei auf, dass sich unter Verwendung von Methanol statt Aceton bei der schwache-Basen-Route homoleptische Bis-NHC-Komplexe bildeten. Weitere Untersuchungen zeigten, dass nach dieser Methode leicht aus bereits vorhandenen Gold(I)-NHC-Komplexen, nach dem Schema NHC-Au-X ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), heteroleptische Gold(I)-Bis-NHC-Komplexe hergestellt werden können. Dies eröffnet weitere Möglichkeiten die Eigenschaften der Komplexe zu modifizieren, da nun vier modifizierbare Stickstoffatome vorliegen statt zwei. Da diese Art der Komplexe relativ wenig bekannt ist, sollten diese genau bezüglich ihrer Stabilität und Eigenschaften untersucht werden. In dem Zuge sollte ihre Funktionalisierung sukzessiv erhöht werden, bis vier verschiedene Substituenten vorliegen.

Dabei sollten die Eigenschaften der Komplexe unter den Aspekten Wasserlöslichkeit, Akkumulation in Mitochondrien, Detektierbarkeit, Ausnutzung des Warburg-Effekts und Postfunktionalisierbarkeit modifiziert werden (**Abbildung 13**).

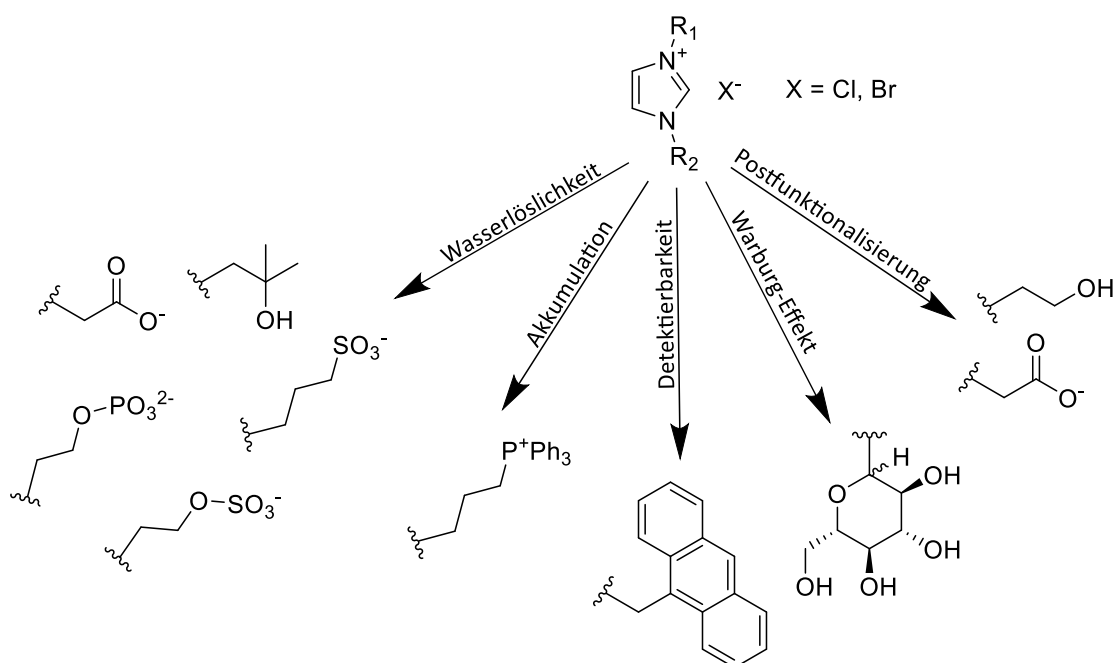


Abbildung 13: Darstellung der geplanten Modifikationen der Imidazoliumsalze

2. Diskussion & Ergebnisse

2.1 *N*-substituierte Imidazole

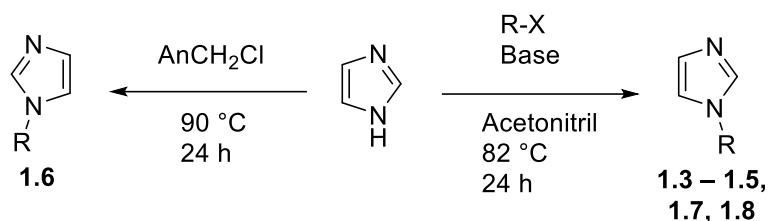
Als Grundlage für die Synthese von funktionalisierten Gold(I)-Carbenkomplexen dienen Imidazoliumsalze. Als Vorläufer für diese wurde eine Bibliothek an *N*-substituierten Imidazolen synthetisiert.

2.1.1 Nicht-funktionalisierte Imidazole

Es wurden zwei nicht-funktionalisierte Imidazole verwendet: *N*-Methyl-Imidazol (**1.1**) und *N*-Mesityl-Imidazol (**1.2**). *N*-Methyl-Imidazol wurde käuflich bei Merck KGaA erworben und ohne weitere Aufarbeitung verwendet. *N*-Mesityl-Imidazol wurde nach Liu *et al.* aus Mesitylanillin mit Glyoxal und Formaldehyd hergestellt^[83].

Spektroskopische Daten von **1.2** stimmen mit der Literatur überein^[83]. *N*-Mesityl-Imidazol wurde gegenüber dem ebenfalls gängigen *N*-Diisopropylphenylimidazol bevorzugt, da es weniger Signale im ¹H-NMR-Spektrum aufweist, was die Auswertung von Folgespektren erleichtert. Eine Umkristallisation in Tetrahydrofuran wurde gegenüber einer chromatographischen Reinigung aus präparativen Gründen bevorzugt. Die Umkristallisation kann die, im Vergleich zur Literatur, geringere Ausbeute erklären.

2.1.2 Funktionalisierte Imidazole



Schema 2: Alkylierung von Imidazol

N-funktionalisierte Imidazole sollten als Ausgangsverbindungen für zweifach funktionalisierte Imidazoliumsalze dienen. Dafür wurde Imidazol mit einem halogenhaltigen Alkylierungsreagenz und einer Base umgesetzt.

Zur Vermeidung zufälliger, zweifachen Alkylierungen wurde ein Überschuss an Imidazol verwendet.

Tabelle 1: Struktur und Ausbeute der hergestellten Imidazole

	Imidazol	Ausbeute [%]	Literatur		Imidazol	Ausbeute [%]	Literatur
1.3		99	[84]	1.4		10	[85]
1.5		28	[86]	1.6		89	[87] [88]
1.7		19	[89]	1.8		14	[90]

Imidazol **1.3** wurde nach Taakili *et al.* aus Imidazol und (3-Bromopropyl)-Triphenylphosphonium-Bromid hergestellt^[84]. Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein. Die Ausbeute ist mit

99 % deutlich höher als die die Literatúrausbeute. Dies lässt sich wahrscheinlich auf eine bessere Ausbeute der Umkristallisation zurückführen.

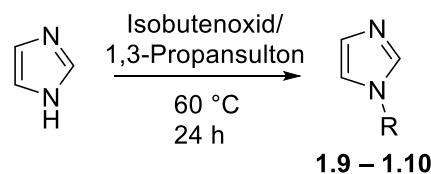
Das Imidazol **1.4** wurde nach Wei *et al.* aus Imidazol und 1-Chlorethan-2-ol hergestellt. Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein^[85]. Die geringe Ausbeute lässt sich wahrscheinlich auf eine unvollständige Umkristallisation zurückführen.

Imidazol **1.5** wurde nach einer abgewandelten Vorschrift von Singh *et al.* aus Imidazol und Bromessigsäure-*tert*-butylester hergestellt. Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein^[86]. Die im Vergleich zur Literatur geringe Ausbeute lässt sich möglicherweise durch die Verwendung von Bromessigsäure-*tert*-butylester anstelle von Chloressigsäure-*tert*-butylester erklären.

Das Imidazol **1.6** wurde aus Imidazol und 9-Chlormethylantracen in einer Imidazolschmelze mit Kaliumcarbonat als Base hergestellt. Diese Methode wurde gewählt, da literaturbekannte Methoden das Produkt nicht oder nur stark verunreinigt ergaben^{[87],[88]}. Die Ausbeute ist mit 89 % gut. NMR- und HRMS-Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion.

Imidazol **1.7** wurde nach Pandit *et al.* aus Imidazol und Chloressigsäure hergestellt^[89]. Die Ausbeute ist mit 19 % deutlich geringer als die Literatúrausbeute, was wahrscheinlich auf die Umkristallisation aus Ethanol zurückzuführen ist. Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.

Das Imidazol **1.8** wurde nach Smiataczowa *et al.* aus Imidazol und 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glukopyranosylbromid hergestellt^[90]. Die Ausbeute ist mit 14 % deutlich geringer als die Literatúrausbeute was sich auf die Umkristallisation aus Methanol zurückführen lassen kann. Spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein. Da das Signal des N-CH-Protons im ¹H-NMR-Spektrum in einem Multiplett liegt, kann nicht anhand der Kopplungskonstante bestimmt werden, ob es sich um die α - oder die β -Variante handelt. Spätere Reaktionen (vgl. **2.21**) zeigen jedoch eindeutig, dass bei **1.8** ausschließlich die β -Variante vorliegt.

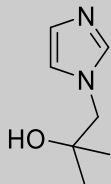
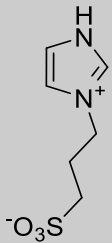


Schema 3: Lösungsmittelfreie Alkylierung

Für zwei Imidazole wurde eine lösungsmittelfreie Alkylierung *via* einer Ringöffnungsreaktions genutzt (**Schema 3**). Beide Imidazole wurden nach entsprechenden Literaturvorschriften synthetisiert

und aufgearbeitet (**Tabelle 2**). NMR-Spektroskopie, HRMS, sowie ein Vergleich mit den Literaturdaten bestätigte den Erfolg der Synthesen.

Tabelle 2: Struktur und Ausbeute der Imidazole **1.9** und **1.10**

	Imidazol	Ausbeute [%]	Literatur		Imidazol	Ausbeute [%]	Literatur
1.9		92	[91]	1.10		99	[92]

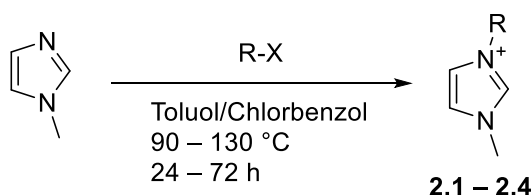
Imidazol **1.9** wurde aus Imidazol und Isobutylenoxid hergestellt^[91]. NMR- und HRMS-Daten stimmen mit der Literatur überein. Die Protonen in 4- und 5-Position zeigen keine Aufspaltung, was auf eine zu geringe Auflösung des ¹H-Spektrums zurückzuführen ist.

Das Imidazol **1.10** wurde aus Imidazol und 1,3-Propansulton hergestellt^[92]. NMR- und HRMS-Daten stimmen mit der Literatur überein. Die Protonen in 4- und 5-Position zeigen keine Aufspaltung, was auf eine zu geringe Auflösung des ¹H-Spektrums zurückzuführen ist. Das N-H-Proton ist nicht zu beobachten, was auf das verwendete deuterierte Lösungsmittel Deuteriumoxid, zurückzuführen ist.

2.2 Imidazoliumsalze

N,N-Disubstituierte Imidazoliumsalze dienen als Ausgangsverbindungen für die Herstellung von *N*-Heterozyklischen-Carbenkomplexen. Von besonderem Interesse sind dabei Imidazoliumsalze mit zwei unterschiedlichen Substituenten. Alle Imidazoliumsalze wurden nach abgewandelten, literaturbekannten Syntheserouten durchgeführt und anschließend mittels NMR-Spektroskopie sowie HRMS charakterisiert und soweit möglich mit Literaturdaten verglichen.

2.2.1 *N*-Methyl-Imidazoliumsalze



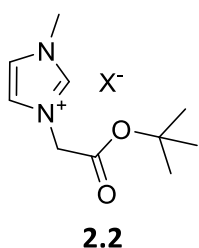
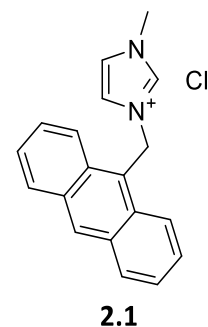
Schema 4: Alkylierung von *N*-Methyl-Imidazol

Es wurden fünf *N*-Methyl-Imidazoliumsalze hergestellt. Dabei wurden die Salze **2.1 – 2.4** nach dem abgebildeten **Schema 4** hergestellt. Alle vier Imidazoliumsalze sind literaturbekannt.

Tabelle 3: Struktur und Ausbeute der hergestellten *N*-Methyl-Imidazoliumsalze

	Imidazoliumsalz	Ausbeute [%]	Literatur		Imidazoliumsalz	Ausbeute [%]	Literatur
2.1		79	[93]	2.2		X = Cl: 80 X = Br: 72	[94]
2.3		64	[95]	2.4		X = Cl: 92 X = Br: 66	[96]

Imidazoliumsalz **2.1** wurde nach einer Vorschrift von Blackburn *et al.* hergestellt^[93]. Bei Imidazoliumsalz **2.1** wurden die Signale Protonen in 4 und 5 Position im ¹H-NMR-Spektrum nur als Singulets beobachtet, obwohl Dubletts zu erwarten gewesen wären. Dies lässt sich mit einer zu geringen Auflösung des Spektrums erklären. Die NMR-Daten stimmen mit den Literaturdaten überein^[93]. HRMS-Daten stimmen mit den berechneten Werten des Kations überein.



Das Imidazoliumsalz **2.2** wurde sowohl als Chlorid- als auch als Bromidsalz hergestellt. Spektroskopische Unterschiede sind dabei nicht zu beobachten. Bei **2.2** konnte im ¹H-NMR-Spektrum für die Protonen in 4 und 5 Position nur ein einzelnes Singulett beobachtet werden, anstelle von zwei Dubletts. Dies lässt sich auf eine ähnliche chemische Verschiebung und eine zu geringe Auflösung zurückführen.

NMR- und HRMS-Daten stimmen mit der Literatur überein^[94]. Imidazoliumsalz **2.2** wurde bei nur 90 °C hergestellt, da sich während der Reaktion zeigte, dass bei der Reaktionstemperatur von 110 °C eine thermische Zersetzung des Imidazoliumsalzes erfolgen kann. Dies sollte mittels einer TGA/DSC-Analyse bestätigt werden (**Abbildung 14**).

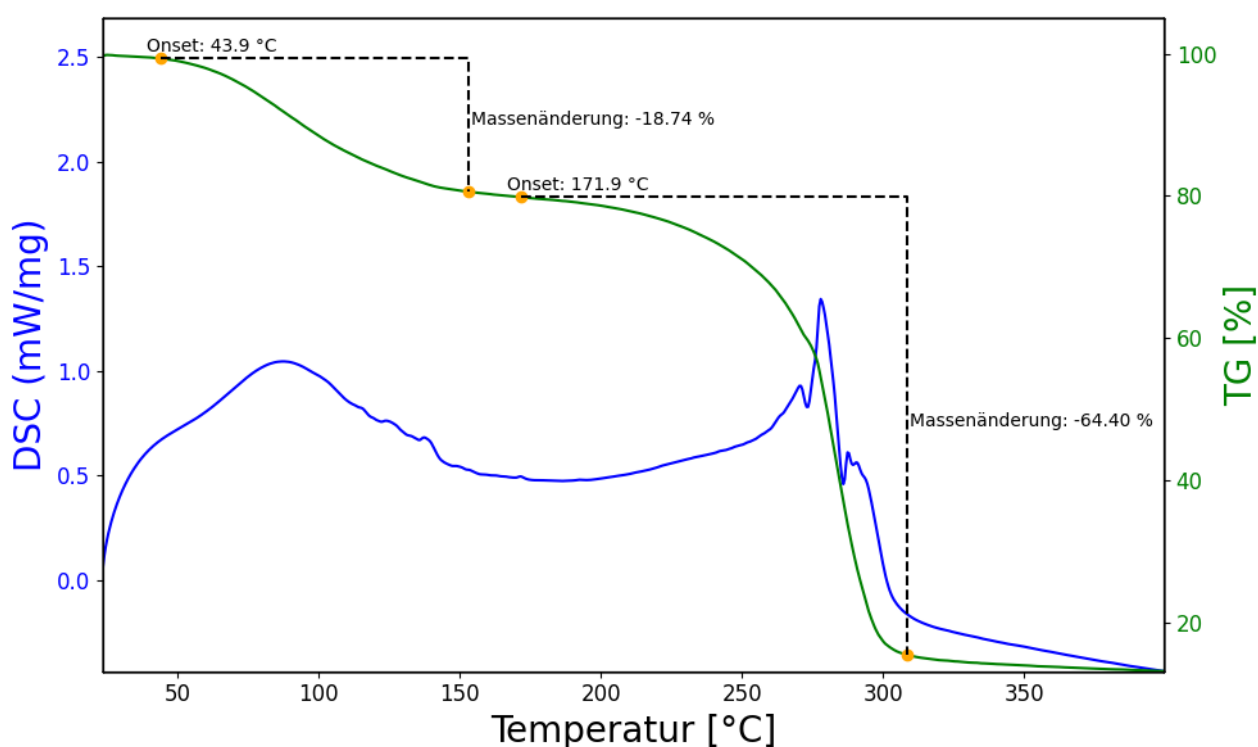


Abbildung 14: TGA/DSC von **2.2 • Cl**

Eine thermogravimetrische Analyse zeigt einen kontinuierlichen Massenverlust bis 150 °C. Dies lässt sich wahrscheinlich auf den Verlust an Lösungsmittel in der Probe zurückführen. Bei 172 °C beginnt

die vollständige Zersetzung des Salzes. Dies liegt oberhalb der Reaktionstemperatur von 110 °C, bei welcher bereits die Zersetzung von **2.2** beobachtet werden konnte. Es besteht die Möglichkeit, dass die Zersetzung während der Reaktion durch die lange Reaktionszeit (24 h) begünstigt wurde. Bei 90 °C konnte keine Zersetzung beobachtet werden.

Imidazoliumsalz **2.3** wurde nach Larrinoa *et al.* hergestellt^[95]. Ausbeute und spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.

Im Fall von Imidazoliumsalz **2.3** ist ebenfalls keine Aufspaltung der ¹H-NMR-Signale der Protonen in Position 4 und 5 zu beobachten. Weiterhin spalten die Signale der CH₂-Gruppen als teilweise Multipletts auf. Dies ist auf Kopplungen zum ³¹P der Triphenylphosphoniumgruppe zurückzuführen. Im ¹³C-NMR-Spektrum sind deutlich Kopplungen der Phenylringe und der Propylkette zum ³¹P zu erkennen. Die Kopplungskonstanten der Dubletts sind charakteristisch für die einzel-

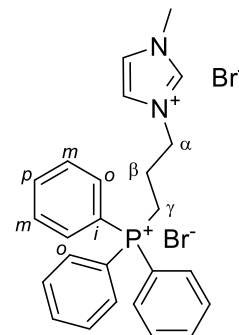


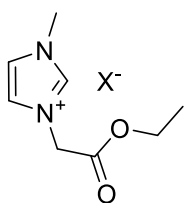
Abbildung 15: Beschriftete Struktur von **2.3**

nen Kohlenstoffe und lassen sich bei allen Verbindungen mit dieser Einheit beobachten. Eine Abhängigkeit der Kopplungskonstanten vom verwendeten deuterierten Lösungsmittel konnte nicht beobachtet werden. Die Zuordnung der Kopplungskonstanten und chemischen Verschiebungen wird in **Abbildung 15** und in **Tabelle 4** dargestellt.

Tabelle 4: Ungefähre ¹³C-NMR-Daten der verwendeten Propyl-Triphenylphosphonium Gruppen in CDCl₃

Chemische Verschiebung ¹³ C [ppm]	Kopplungskonstante [Hz]	Position
49	22	α
25	2	β
20	54	γ
117	87	<i>i</i>
134	10	<i>o</i>
131	13	<i>m</i>
135	3	<i>p</i>

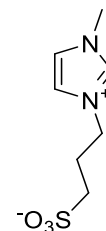
Je nach Lösungsmittel und Substanz können die chemischen Verschiebungen um einige wenige ppm und die Kopplungskonstanten um 1 – 2 Hz abweichen, die Größenordnungen sind jedoch identisch.



2.4

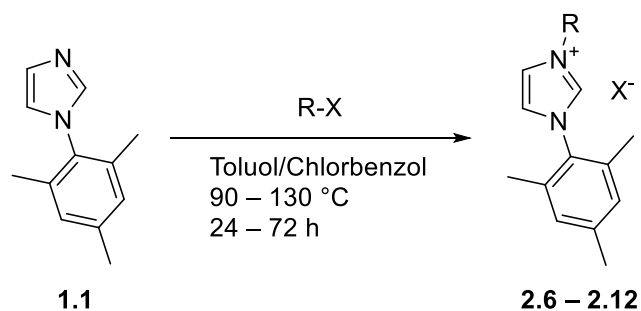
2.4 wurde sowohl als Chlorid als auch als Bromid analog zu **2.2** hergestellt. Alle spektroskopischen Daten stimmen mit der Literatur überein^[96].

Imidazoliumsalz **2.5** wurde nach Kim *et al.* mit 1,3-Propansulton hergestellt^[97]. **2.5** liegt als Zwitterion vor. NMR-spektroskopische Daten sowie HRMS-Daten stimmen mit der Literatur überein^[97]. Die Ausbeute beträgt 69 %.



2.5

2.2.2 *N*-Mesityl-Imidazoliumsalze

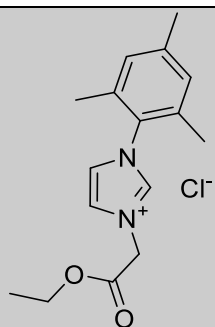
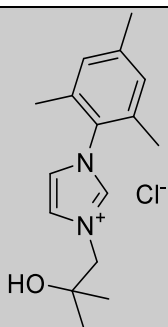
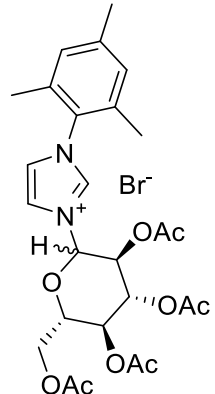


Schema 5: Alkylierung von *N*-Mesityl-Imidazol

Es wurden weiterhin sechs *N*-Mesityl-Imidazoliumsalze hergestellt (**Schema 5**). Alle Imidazoliumsalze wurden nach Literaturvorschriften oder Abwandlungen von solchen hergestellt.

Tabelle 5: Struktur und Ausbeute der hergestellten *N*-Mesityl-Imidazoliumsalze

	Imidazoliumsalz	Ausbeute [%]		Imidazoliumsalz	Ausbeute [%]
2.6		17	2.7		X = Cl: 99 X = Br: 90
2.8		64	2.9		95

2.10		66	2.11		16
2.12		98			

Imidazoliumsalz **2.6** wurde nach einer Abwandlung der Vorschrift von Schuh *et al.* hergestellt. Im ^1H -NMR-Spektrum kann keine Aufspaltung der Signale der Protonen an 4 und 5 Position im Imidazolring beobachtet werden. Dies lässt sich auf eine zu geringe Auflösung des Spektrums zurückführen. Es konnte eine Kristallstruktur von **2.6** erhalten werden (**Abbildung 16**). Es ist zu beobachten, dass das Chlorid (Cl1) eine Wasserstoffbrückenbindung zum Proton in 2 Position eingeht. Der Abstand beträgt 2.349 Å. HRMS-Daten stimmen mit den berechneten Werten des Kations überein.

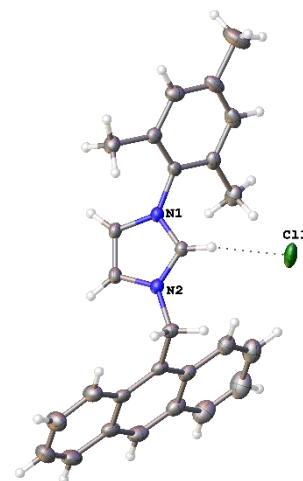
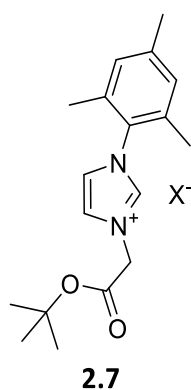


Abbildung 16: Molekülstruktur von **2.6**, Schwingungselipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt



2.7 wurde analog zu **2.2** hergestellt. NMR- und HRMS-Daten entsprechen den Erwartungen. Bei **2.7** sind im ^1H -Spektrum die Protonen in 2, 4 und 5 Position als Triplets mit einer Kopplungskonstante von 1.5 Hz beziehungsweise 1.7 Hz zu beobachten. Dies ist auf die 4J -Kopplung der Protonen 4 und 5 zu Proton 2 zurückzuführen. Die Kopplungskonstante der Protonen 4 und 5 untereinander ist nahezu identisch zu der Kopplungskonstante zu Proton 2. Aus diesem Grund und auf Grund der zu geringen Auflösung erschienen die Signale als Triplets, obwohl ein Dublett von Dubletts zu erwarten wäre. Dieses Phänomen ist typisch für Imidazole und Imidazoliumsalze und

lässt sich auch bei späteren Imidazoliumsalzen beobachten. Die spektroskopischen Daten der Chlorid- und der Bromid-Variante sind identisch.

Auch hier wurden die Synthesen bei einer reduzierten Temperatur durchgeführt um eine Zersetzung des Imidazoliumsalzes zu vermeiden. Zur Überprüfung der thermischen Stabilität wurde eine TGA/DSC-Analyse der Bromid-Variante aufgenommen.

Die TGA/DSC-Analyse (**Abbildung 17**) zeigt zwei Massenverluste auf. Der erste Massenverlust ab 114.2 °C lässt sich auf zwei Wassermoleküle zurückführen ($M [381.31] + 2 \text{ H}_2\text{O} [36.03] = 417.34$; $9.23 \% = 38.5 \text{ u}$). Der zweite Massenverlust ab 165.9 °C stimmt mit dem Verlust der *tert*-Butylgruppe als Isobuten überein ($13.54 \% = 56.51 \text{ u}$; $\text{C}_4\text{H}_8 = 56.11 \text{ u}$). Bei über 220 °C beginnt die Zersetzung des verbliebenen Imidazoliumsalzes.

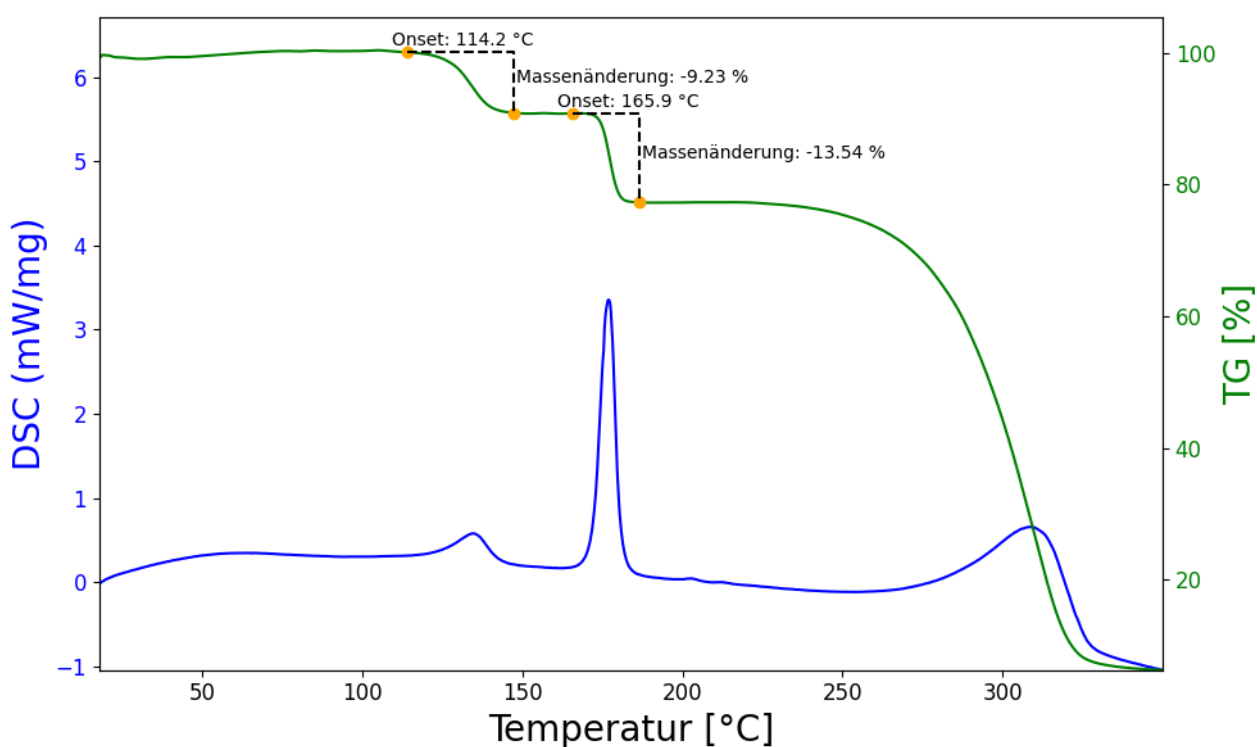
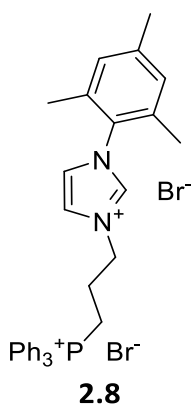
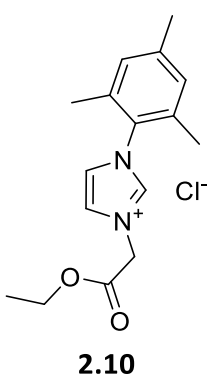
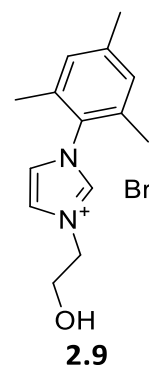


Abbildung 17: TGA/DSC von 2.7 • Br



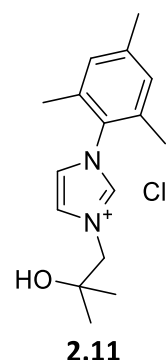
Imidazoliumsalz **2.8** wurde analog zu **2.3** hergestellt. Spektroskopische Daten entsprechen der Literatur^[98]. Auch im ¹H-NMR-Spektrum von **2.8** sind die Signale der Protonen in 2, 4 und 5 Position als Triplets zu erkennen. Das ¹³C-NMR-Spektrum von **2.8** weist vergleichbare ¹³C-³¹P-Kopplungen auf wie das von **2.3**. Die Ausbeuten von **2.3** und **2.8** sind identisch.

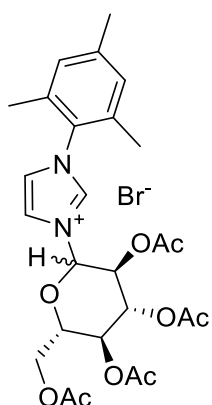
Das Imidazoliumsalz **2.9** wurde nach einer Literaturvorschrift hergestellt^[99]. Ausbeute und spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.



2.10 wurde analog zu **2.4** hergestellt. Die spektroskopischen Daten entsprechen Literatur Daten^[100]. Da **2.10** im späteren Verlauf wenig Verwendung fand, wurde auf die Synthese einer Bromid-Variante verzichtet.

Imidazoliumsalz **2.11** wurde über eine abgewandelte Syntheseroute hergestellt. Da Isobutyleneoxid ein Proton benötigt, um eine Ringöffnung durchzuführen, wurde Imidazol **1.2** in Wasser gelöst mit konz. Salzsäure versetzt und anschließend isoliert. Das **1.2** • HCl wurde dann mit Isobutyleneoxid versetzt und erhitzt. Daraus wurde das Produkt erhalten. NMR-Spektroskopische Daten sowie HRMS bestätigen den Erfolg der Synthese. Ein Vergleich mit Literaturdaten des korrespondierenden Hexafluorophosphatsalzes deutet ebenfalls auf den Erfolg der Reaktion hin^[101]. Ein Versuch die Protonierung in einer Eintopfreaktion durchzuführen, blieb erfolglos. Die Reaktion ließ sich trotz mehrfacher Versuche nicht kontinuierlich reproduzieren, weshalb im folgenden kein Gold(I)-Mono-Carbenkomplex von **2.11** hergestellt wurde.



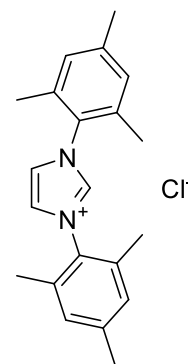


2.12

Das Imidazoliumsalz **2.12** wurde analog zu **2.1** in Toluol bei 110 °C hergestellt. NMR- und HRMS-Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. NMR-Daten zeigen, dass es sich bei **2.12** um ein Diastereomerengemisch handelt. Im Zuge der Alkylierung scheint ein Verlust der Stereoinformation der 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glukopyranosylbromid stattgefunden zu haben. Dies ist nur bei **2.12** zu beobachten, was darauf schließen lässt, dass der Verlust der Stereoinformation während der Alkylierung des zweiten Stickstoffs des Imidazols abläuft. Imidazol **1.8** weist kein Diastereomerengemisch auf, obwohl auch hier 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glukopyranosylbromid zur Alkylierung verwendet wurde.

Es zeigte sich im späteren Verlauf, bei der Synthese der Carbenkomplexe, dass viele *N*-Mesityl-Imidazoliumsalze leichter zu Carbenkomplexen umzusetzen sind und die Synthesen höhere Ausbeuten erzielen, als ihre korrespondierenden *N*-Methyl-Imidazoliumsalze, weshalb *N*-Mesityl-Imidazoliumsalze bevorzugt wurden.

Neben den bisher beschriebenen *N*-Mesityl-Imidazoliumsalzen wurde auch *N,N*-Di-Mesityl-Imidazolium Chlorid (**IMes • HCl**) hergestellt. Die Synthese erfolgte nach der Vorschrift von Hintermann *et al.*^[102]. Ausbeute und spektroskopische Daten stimmen mit der Literatur überein.

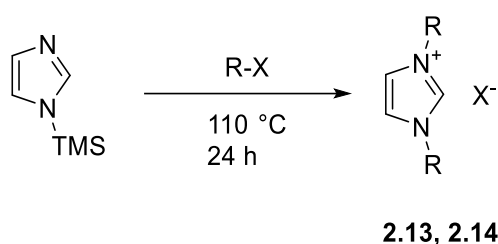


IMes • HCl

2.2.3 Bis-funktionalisierte-Imidazoliumsalze

Zur weiteren Modifikation der Eigenschaften der Gold(I)-Carbenkomplexe wurden 17 Bis-funktionalisierte Imidazoliumsalze hergestellt. Die Bis-funktionalisierten Imidazoliumsalze lassen sich dabei in zwei Gruppen unterscheiden: Symmetrisch funktionalisierte Imidazoliumsalze und asymmetrisch funktionalisierte Imidazoliumsalze.

Es wurden drei symmetrisch Bis-funktionalisierte Imidazoliumsalze hergestellt.



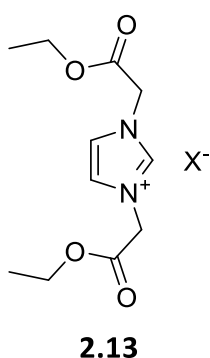
Schema 6: Reaktionsschema der Synthese der symmetrischen Bis-funktionalisierten Imidazoliumsalze

Sowohl Imidazoliumsalz **2.13** als auch **2.14** wurden nach Pellei *et al.* und nach Dham *et al.* hergestellt^{[94],[103]} (**Schema 6**). Ausbeuten und spektroskopische Daten entsprechen der Literatur (**Tabelle 6**).

Tabelle 6: Struktur und Ausbeute der symmetrischen Bis-funktionalisierten Imidazoliumsalze

	Imidazoliumsalz	Ausbeute [%]	Literatur		Imidazoliumsalz	Ausbeute [%]	Literatur
2.13		X = Cl: 86 X = Br: 99	[103]	2.14		98	[94]

Die Imidazoliumsalze sollten als Ausgangsverbindungen für die Synthese von Gold(I)-Mono-Carbenkomplexen dienen oder als zweiter NHC-Ligand für Gold(I)-Bis-Carbenkomplexe verwendet werden.



Imidazoliumsalz **2.13** wurde sowohl als Chlorid-, als auch als Bromid-Salz hergestellt um Umsalzungen bei späteren Synthesen zu vermeiden. NMR- und HRMS-Daten des Chlorids und des Bromids sind identisch und entsprechen den Literaturdaten^[103].

Von Imidazoliumsalz **2.14** wurde nur die Chlorid Variante hergestellt. NMR- und HRMS-Daten entsprechen den Literaturdaten^[94]. Es konnte eine Kristallstruktur von **2.14** erhalten werden (**Abbildung 18**). Das Kristallsystem ist monoklin, die Raumgruppe ist $P2_1/c$. Eine Elementarzelle beinhaltet zwei Einheiten **2.14** sowie zwei Wassermoleküle. Beide Chloridionen gehen eine Wasserstoffbrückenbindung zu je einem Wassermolekül ein. Die Länge der Wasserstoffbrückenbindung beträgt im Falle von Cl1 2.311 Å und im Falle von Cl2 2.315 Å. Das Wassermolekül an Cl1 geht weiterhin eine Wasserstoffbrückenbindung zu einer der *tert*-Butylgruppen ein. Die Länge der Bindung beträgt 2.110 Å.

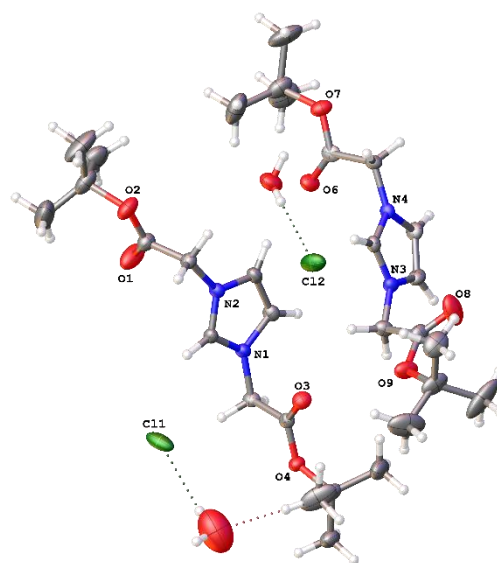


Abbildung 18: Molekülstruktur von **2.14**, Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt

Ähnlich wie bei **2.7**, konnte bei einer thermogravimetrischen Analyse von **2.14** eine thermische Zersetzung beobachtet werden (**Abbildung 19**).

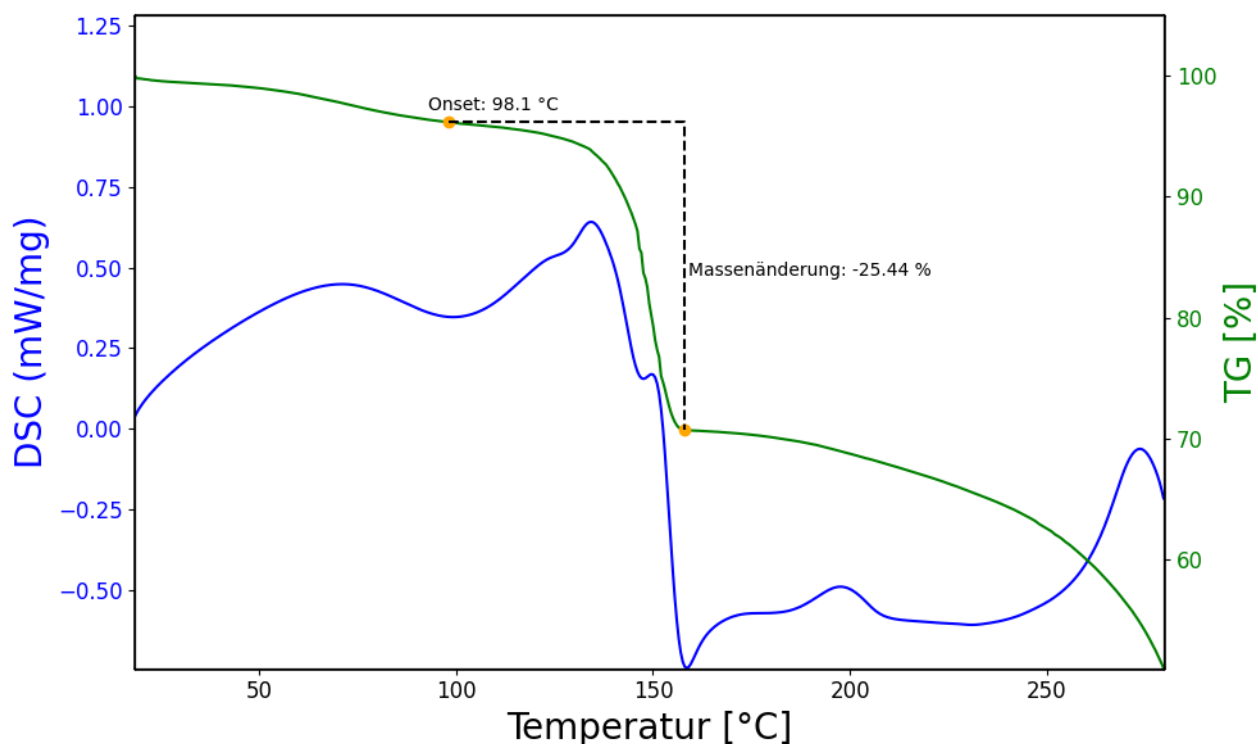


Abbildung 19: TGA/DSA von **2.14**

So ist ab 98.1 °C ein Massenverlust von 25.44 % zu beobachten. Bei einer molaren Masse von 332.83 entspricht dies 84.67. Dieser Wert ist zu niedrig, um zwei Äquivalenten Isobuten zugeordnet zu werden, aber zu hoch, um nur einem Äquivalent zu entsprechen. Es könnte sich um die unvollständige Spaltung der Ester handeln. Alternativ könnte es sich um die Abspaltung von *tert*-Butylchlorid handeln ($M = 92.57$), wobei eine Abweichung von ca. 8 sehr groß wäre, oder um eine andere, nicht näher definierbare Zersetzung.

Weiterhin wurde die Synthese von **1.9** unter dem Einfluss von Kaliumcarbonat als Base untersucht. Es zeigte sich dabei, dass mit Kaliumcarbonat als Base und einer langen Reaktionszeit (ca. 96 h) eine zweifache Alkylierung des Imidazols mit Isobutyleneoxid erreicht werden kann. Das resultierende Imidazoliumsalz **2.15** liegt im Gegensatz zu allen anderen Imidazoliumsalzen als Hydrogencarbonat Salz und nicht als Halogenid-Salz vor. Da in den folgenden Synthesen der Gold(I)-Carbenkomplexe für gewöhnlich erneut Kaliumcarbonat als Base zugegeben wird, wurde auf eine Umsalzung zu einem Halogenid verzichtet. Die Ausbeute, ausgehend vom eingesetzten Isobutyleneoxid betrug 17 %.

Da für die Alkylierung mit Isobutyleneoxid ein Proton benötigt wird und Imidazol nur ein N-H Proton zur Verfügung stellen kann, kann davon ausgegangen werden, dass die Reaktion nur durch Einfluss von Wasser stattfinden konnte.

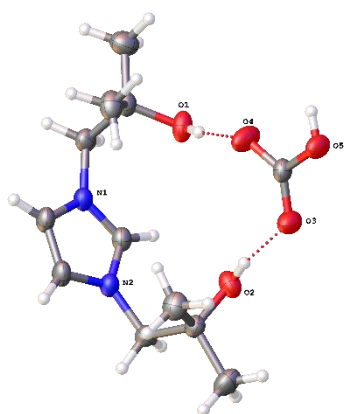
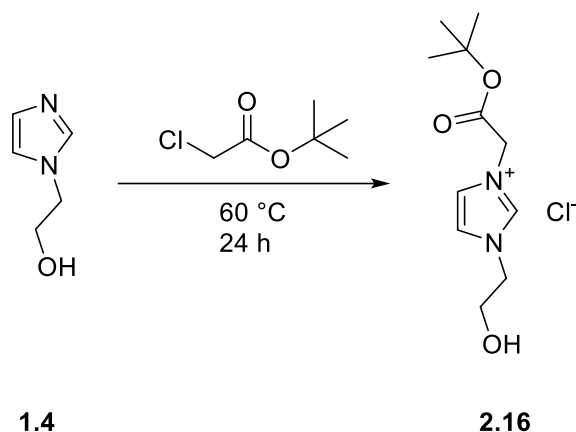


Abbildung 20: Molekülstruktur von **2.15**, Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt

Imidazoliumsalz **2.15** wurde für die Herstellung von Gold(I)-Mono- und Bis-Carbenkomplexen verwendet, jedoch wurde die Herstellung von **2.15** nicht reproduziert, da es in ausreichender Menge vorhanden war.

Weiterhin wurden 14 asymmetrische, Bis-funktionalisierte Imidazoliumsalze hergestellt.



Schema 7: Synthese von **2.16**

Das Imidazoliumsalz **2.16** wurde lösungsmittelfrei direkt aus **1.4** und Chloressigsäure-*tert*-butylester hergestellt. NMR- und HRMS-Daten entsprechen den Erwartungen. **2.16** ist eine stark hydroskopische ionische Flüssigkeit, weshalb es nicht möglich war, eine Kristallstruktur zu erhalten. Das korrespondierende Hexafluorophosphat Salz ist ebenfalls eine ionische Flüssigkeit.

2.16 wurde mittels Thermogravimetrischer Analyse untersucht (**Abbildung 21**).

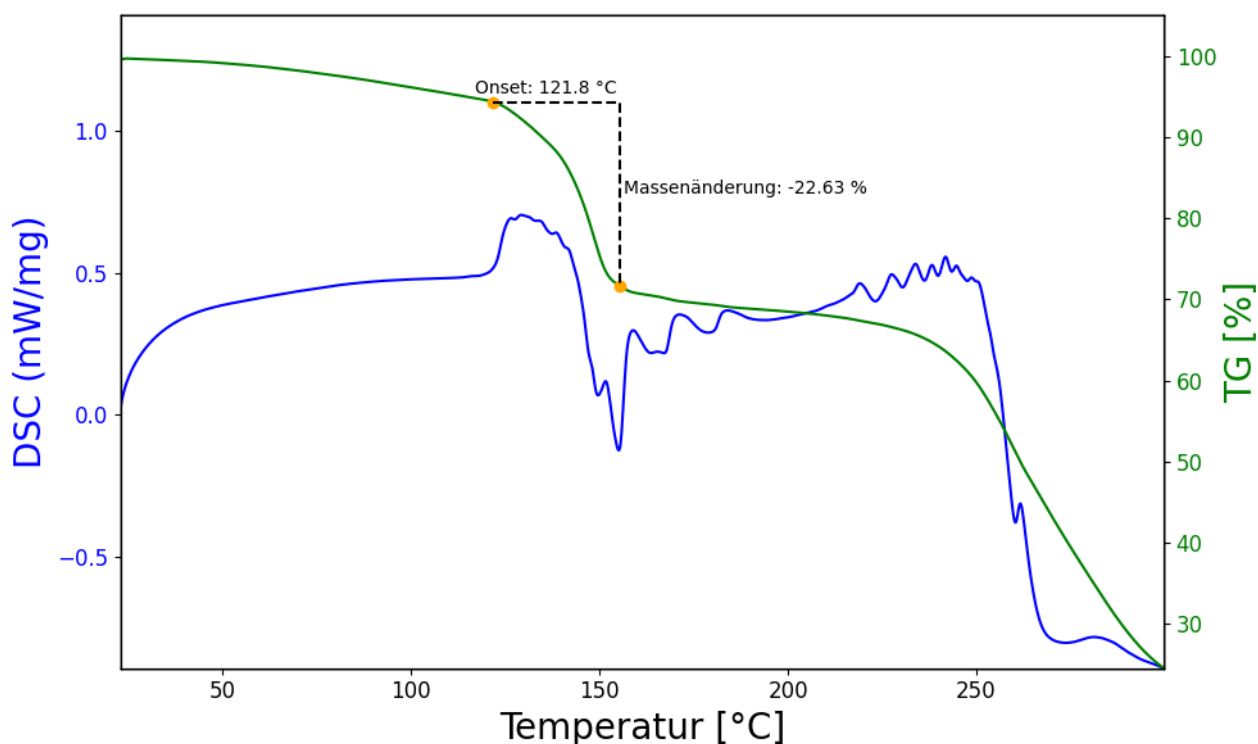
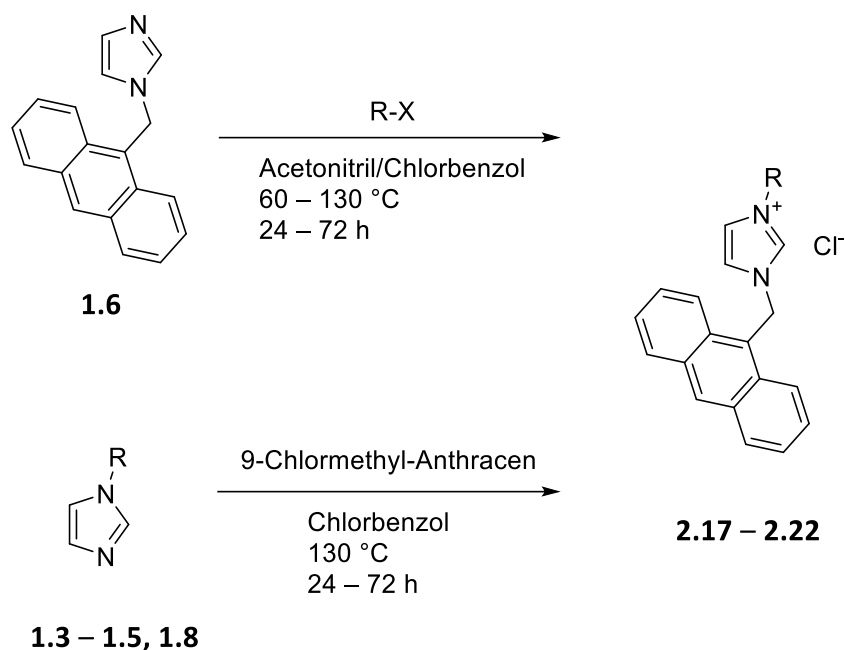


Abbildung 21: TGA/DSC von **2.16**

2.16 zeigt einen schwachen, aber konstanten Massenverlust bereits zu Beginn der Messung, was auf eventuelle Reste an flüchtigen Lösungsmitteln wie Dichlormethan zurückgeführt werden könnte. Ab 121.8 °C ist ein Massenverlust von 22.63 % zu beobachten. Dies entspricht, ausgehend von der molaren Masse von **2.16**, einer Masse von 59.46 u. Dies entspricht etwa Isobuten (56.11 u). Dies würde auf eine Spaltung des *tert*-Butylesters, ähnlich wie bei **2.7**, hindeuten. Da die Probe bei ihrer Zersetzung stark aufgeschäumt ist, weist die DSC-Kurve beträchtliche Abweichungen auf. Weiterhin könnte das Aufschäumen der Probe, zusammen mit geringen enthaltenen Lösungsmittelmengen, die beobachtete Abweichung des Massenverlustes von der Erwartung erklären.

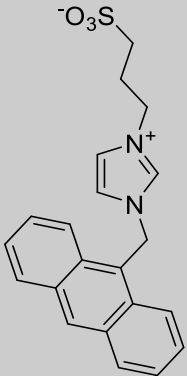
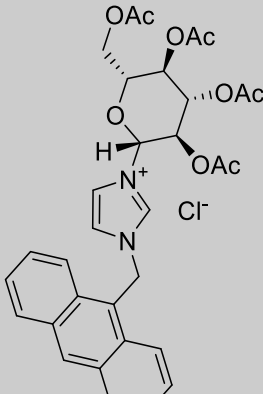


Schema 8: Syntheserouten für **2.17 – 2.22**

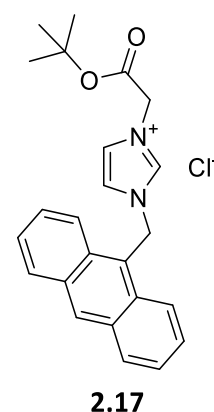
Für die Synthesen der 9-Methyl-Anthracen haltigen Imidazoliumsalze wurden mehrere Syntheserouten angewandt. So können die Imidazoliumsalze über zwei Routen (**Schema 8**) hergestellt werden, einmal über die Alkylierung von **1.6** oder durch die Alkylierung von **1.3 – 1.5, 1.8** mit 9-Chlormethyl-Anthracen.

Tabelle 7: Strukturen und Ausbeuten von **2.17 – 2.22**

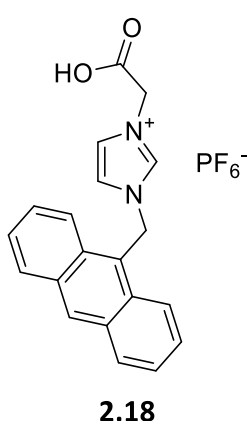
	Imidazoliumsalz	Ausbeute [%]		Imidazoliumsalz	Ausbeute [%]
2.17		26	2.18		20
2.19		26	2.20		63

2.21		79	2.22		20
------	---	----	------	--	----

Imidazoliumsalz **2.17** wurde über beide gezeigten Routen synthetisiert. Dabei zeigte sich, dass die Reaktionsbedingungen oft zu einer Spaltung des *tert*-Butylesters führten. Ein vollständiger Umsatz konnte nicht erreicht werden. HRMS-Daten bestätigen, dass das Produkt entstanden ist. Zur Reinigung wurde das Produktgemisch mit Wasser extrahiert, worin sich **2.17** nur in sehr geringen Mengen, **2.18** jedoch gut löst. Eine Umsalzung zum Hexafluorophosphat-Salz ermöglichte es, **2.18** in geringen Mengen, jedoch ausreichender Reinheit zu erhalten. Ähnlich konnte mittels des Rückstandes ein ausreichendes NMR-Spektrum von **2.17** aufgenommen werden, welches zwar noch Edukt enthält, aber die NMR-Spektroskopischen Daten zu **2.17** aufnehmen lässt.



Ein Versuch **2.18** mittels einer Fischer-Veresterung zu **2.17** umzusetzen, blieb erfolglos und resultierte in der Zersetzung von **2.18**.



Eine direkte Synthese von **2.18** aus **1.6** mit Chloressigsäure sowie eine Synthese aus **1.7** mit 9-Chlormethyl-Anthracen blieb erfolglos. **2.18** wurde daher ausschließlich durch wässrige Extraktion der Reaktionsmischung von **2.17** erhalten und als Hexafluorophosphat-Salz gefällt. **2.18** konnte mittels NMR- und HRMS-Daten charakterisiert werden.

Das Imidazoliumsalz **2.19** wurde aus **1.9** mit 9-Chlormethyl-Anthracen hergestellt. NMR- und HRMS-Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. Im ^1H -Spektrum überlagern das imidazolische Proton in 2 Position sowie das anthracenische Proton in 10 Position. Die Signale der imidazolischen Protonen in 4 und 5 Position sind als Triplets zu beobachten. Es konnte eine Kristallstruktur von **2.19** erhalten werden. Das Kristallsystem ist monoklin, die Raumgruppe ist $P2_1/c$. Der Kristall enthält drei Äquivalente Wasser sowie ein Äquivalent HCl. Dabei liegt das Wassermolekül um

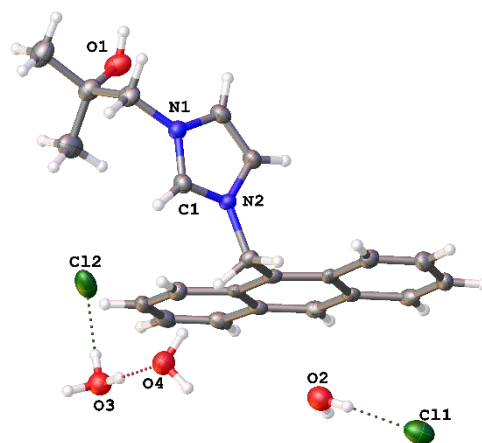


Abbildung 22: Molekülstruktur von **2.19**, Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt

O3 als H_3O^+ vor. Die Kristallstruktur weist ein System an Wasserstoffbrückenbindungen auf. Die Längen der Wasserstoffbrückenbindungen werden in der folgenden **Tabelle 8** dargestellt. Liegen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Elementarzellen vor, werden Bindungen zu Atomen der eigenen Zelle mit ,a' und zu Atomen anderer Zellen mit ,b' gekennzeichnet.

Tabelle 8: Länge der Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von **2.19**

Beteiligte Atome	Länge der Bindung [Å]
O1-Cl1	2.359
O2-Cl1a	2.274
O2-Cl1b	2.275
O2-O3	1.709
O3-Cl2	2.054
O3-O4b	1.622
O4-Cl1	2.258
O4-Cl2	2.184
Cl2-CH1	2.619

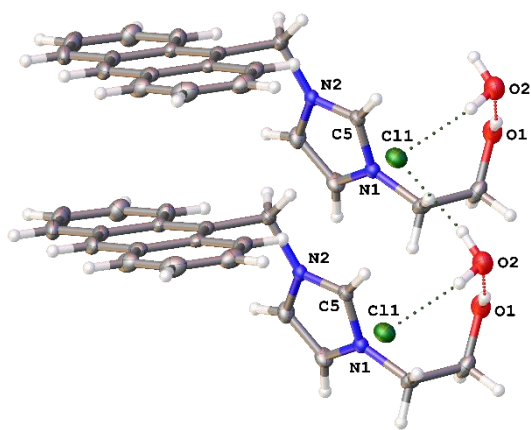
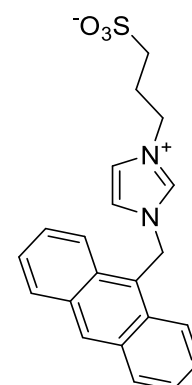


Abbildung 23: Molekülstruktur von **2.20**, Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt

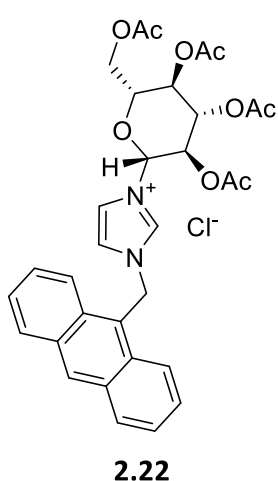
2.20 wurde aus **1.4** mit 9-Chlormethyl-Anthracen hergestellt. NMR- und HRMS-Daten stimmen mit vergleichbaren Imidazoliumsalzen überein. Im ^1H -NMR-Spektrum sind die Signale der Protonen in 2, 4 und 5 Position als Triplets zu beobachten. Im HRMS-Spektrum ist 9-Methyl-Anthracen als Fragment zu beobachten. Von **2.20** konnte eine Kristallstruktur erhalten werden (**Abbildung 23**). Das Kristallsystem ist monoklin, die Raumgruppe ist $P2_1/c$. Der Kristall enthält ein Äquivalent Wasser, welches gemeinsam mit dem Chlorid und der OH-Gruppe

Ethylalkoholsubstituenten ein Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbindungen eingeht. Die Bindungslängen betragen: 1.938 Å (OH1-O2), 2.314 Å und 2.333 Å (beides Cl1-OH2). Die Anthracenringe lagern sich übereinander mit einem Abstand von 3.476 Å an, was auf eine π - π -Wechselwirkung hindeutet.

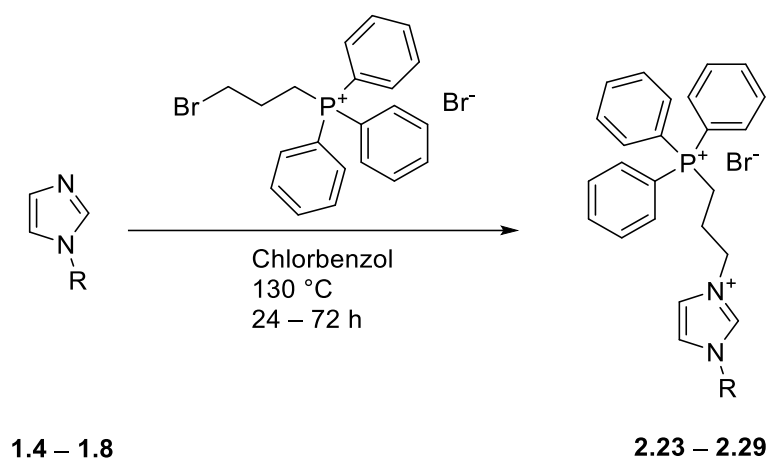
Abweichend von **Schema 8** wurde Imidazoliumsalz **2.21** aus **1.6** mit 1,3-Propansulfon hergestellt. NMR- und HRMS-Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. Im HRMS-Spektrum sind sowohl das Natriumaddukt (m/z $[\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{NaO}_3\text{S}^+] = 403.1089$), als auch das Di-Natriumaddukt (m/z $[\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_3\text{S}^{2+}] = 213.1605$) zu beobachten. **2.21** zeigt im ^1H -Spektrum die typische Triplett-Aufspaltung der Protonen am Imidazoliumring. Das ^1H -Signal der $\text{CH}_2\text{-SO}_3$ befindet sich bei etwa 2.5 ppm und wird daher vom DMSO-Signal überdeckt. Es kann im ^1H - ^1H -COSY dennoch beobachtet werden. **2.21** lässt sich nur in Dimethylsulfoxid oder Wasser lösen. Da die Löslichkeit in Wasser jedoch zu gering ist, um im ^{13}C -Spektrum Signale zu beobachten, konnten Spektren nur in DMSO- d_6 aufgenommen werden. Es konnte keine Kristallstruktur von **2.21** erhalten werden.



2.21



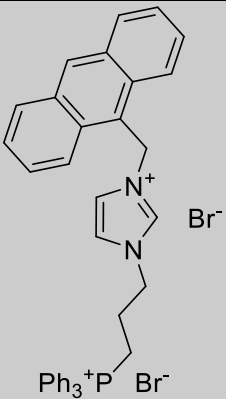
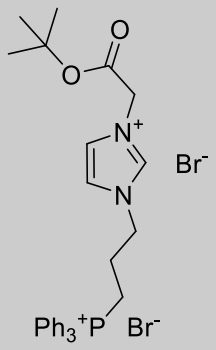
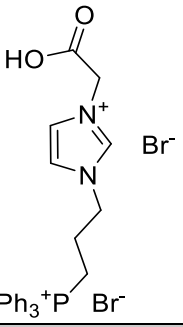
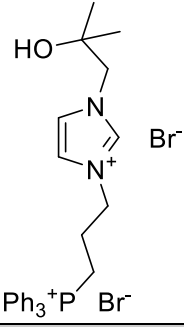
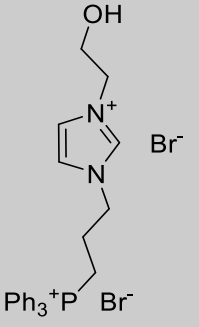
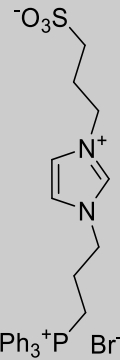
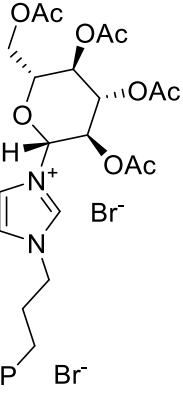
2.22 wurde aus **1.8** mit 9-Chlormethyl-Anthracen hergestellt. NMR- und HRMS bestätigen den Erfolg der Reaktion. Im ^1H -NMR-Spektrum lässt sich beobachten, dass die Protonen der N-CH₂-Gruppe als zwei Dubletts aufspalten. Dies lässt auf eine eingeschränkte Rotation um die N-Achse schließen. Die Kopplungskonstante ist mit 15.4 Hz relativ groß für eine ^2J -Kopplung. Außerdem ist das NCHN-Proton mit 11.31 ppm sogar für Imidazoliumsalze außerordentlich weit tieffeldverschoben (vgl. **2.21** 8.90 ppm, **2.20** 8.88 ppm). Anhand der Kopplungskonstante des N-CH Protons von 9.3 Hz lässt sich eindeutig erkennen, dass die 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glukopyranose-Einheit weiterhin ausschließlich in β -Konformation vorliegt^[104]. Es konnte keine Kristallstruktur von **2.22** erhalten werden.

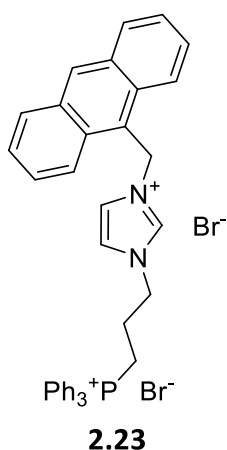


Schema 9: Synthese von **2.23 – 2.29**

Bei der Synthese der TPP haltigen Imidazoliumsalze stellte sich heraus, dass weitere Alkylierungen ausgehend von **1.3** oft nicht oder nur mit geringen Ausbeuten verliefen. Daher wurden die Synthesen der Imidazoliumsalze **2.23 – 2.29** alle nach **Schema 9** durchgeführt. Bei allen hergestellten TPP haltigen Imidazoliumsalzen stimmen die ^{13}C - ^{31}P -Verschiebungen und Kopplungskonstanten mit den bei **2.3** beschriebenen Daten überein.

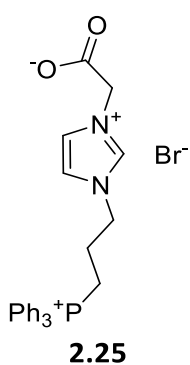
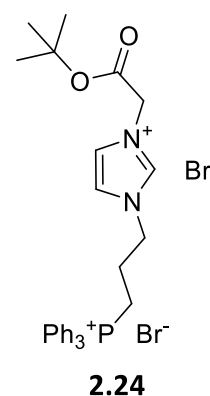
Tabelle 9: Strukturen und Ausbeuten der Imidazoliumsalze **2.23** – **2.29**

	Imidazoliumsalz	Ausbeute [%]		Imidazoliumsalz	Ausbeute [%]
2.23		50	2.24		87
2.25		68	2.26		39
2.27		99	2.28		52
2.29		90			



Das Imidazoliumsalz **2.23** wurde aus Imidazol **1.6** hergestellt. NMR- und HRMS-Daten stimmen mit den Erwartungen überein. Die Signale der Protonen in 4 und 5 Position liegen genau übereinander und weisen mit 2.6 Hz eine außergewöhnlich große Kopplungskonstante auf. Dies könnte allerdings auch auf eine zu niedrige Aufspaltung bei minimaler chemischer Verschiebung hindeuten, sodass beide Signale als Singulett erscheinen, aber so nahe beieinander liegen, dass sie auch als einzelnes Dublett interpretierbar sind.

Imidazoliumsalz **2.24** wurde aus Imidazol **1.5** hergestellt. NMR- und HRMS-Daten stimmen mit den Erwartungen überein. Die Synthese wurde Lösungsmittelfrei bei verminderter Temperatur von 60 °C durchgeführt, da der *tert*-Butylester von **1.7** bei einer Temperatur von 130 °C teilweise gespalten wird. Die Synthese ist anfällig für die Zersetzung des *tert*-Butylesters und die Verbindung ist unter Standardbedingungen nur einige Tage stabil.



Um eine höhere Reinheit zu erhalten wurde daher Imidazoliumsalz **2.25** aus Imidazol **1.7** hergestellt. Es hat sich bei späteren Versuchen gezeigt, dass Gold(I)-Mono-NHC-Komplexe bei ihrer Bildung empfindlich gegenüber Carbonsäuren sind, Gold(I)-Bis-NHC-Komplexe jedoch weniger, weshalb auf **2.25** für diese zurückgegriffen wurde. Es kann bei **2.25** nicht eindeutig festgestellt werden ob das Produkt als Di-Bromid oder als Mono-Bromid und Zwitterion mit einer deprotonierten Säure vorliegt. Im ¹H-NMR-Spektrum ist kein Carbonsäure Proton zu beobachten, jedoch ist dies für Carbonsäure Protonen nicht unüblich. Aufschluss würde eine Kristallstruktur geben, welche jedoch von **2.25** nicht erhalten werden konnte. Die allgemeine Reinheit von **2.25** war dennoch gering. Es konnten beide Ausgangsverbindungen sowie weitere, unbekannte Verunreinigungen in NMR-Spektren beobachtet werden. Eine Umkristallisation führte zu keiner Verbesserung. Versuche mit anderen Lösungsmitteln (Acetonitril, Acetonitril/Wasser Gemisch) sowie das Durchführen der Reaktion in einer Mikrowelle führten zu keinen Ergebnissen. Erhaltene NMR- und HRMS-Daten waren ausreichend um **2.25** zu charakterisieren.

Das Imidazoliumsalz **2.26** wurde aus Imidazol **1.9** hergestellt. NMR- und HRMS-Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. Im ^1H -Spektrum spalten die CH-Signale des Imidazolrings in die für Imidazoliumsalze typischen Triplets auf. Die im ^{13}C -Spektrum beobachtbaren Dubletts zeigen mit **2.3** vergleichbare Verschiebungen und Kopplungskonstanten. Die Verschiebung des ^{31}P -Signals liegt mit 24.4 ppm im erwarteten Bereich. Im HRMS-Spektrum sind eindeutig das Dikation, sowie das Monokation mit einem Bromid zu beobachten. Von **2.26** konnte eine Kristallstruktur erhalten werden (**Abbildung 24**). Das Kristallsystem ist triklin, die Raumgruppe ist P-1. Auffällig ist, dass beide *N*-Substituenten sich auf der gleichen Seite des Imidazolrings befinden, obwohl beide sterisch anspruchsvoll sind.

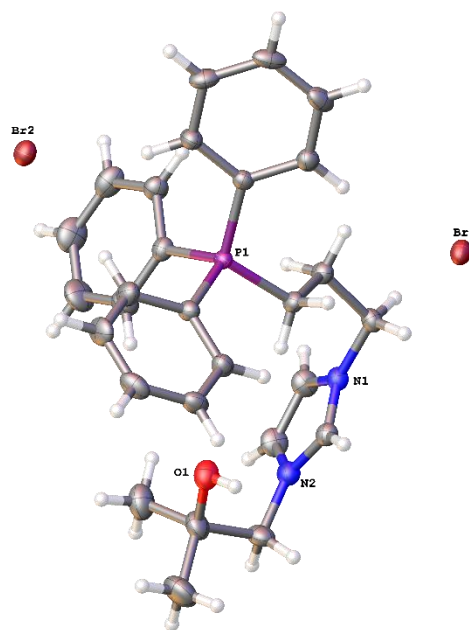


Abbildung 24: Molekülstruktur von **2.26**, Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt

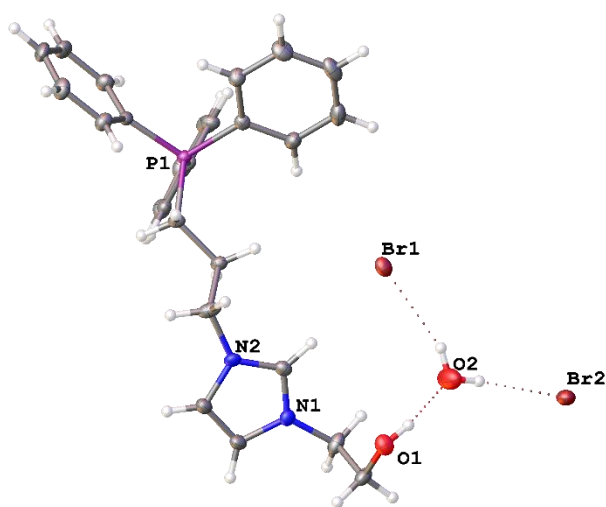


Abbildung 25: Molekülstruktur von **2.27**, Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt

Imidazoliumsalz **2.27** wurde aus Imidazol **1.4** hergestellt. NMR- und HRMS-Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. Da im ^1H -Spektrum die Signale $\text{CH}_2\text{-O-}$ und der $\text{CH}_2\text{-P}$ -Gruppen überlappen, konnte eine Auswertung nur mittels 2D-Spektren erfolgen. Beide Signale der Protonen die sich in 4- und 5-Position befinden werden von den Phenyl-Signalen überdeckt. Das OH-Proton ist in $\text{DMSO-}d_6$ als Triplett bei 5.17 ppm mit einer Kopplungskonstante von 5.2 Hz zu beobachten. Im HRMS-Spektrum sind sowohl das Dikation und das Mo-

nokation mit einem Bromid zu beobachten, als auch eine eliminierte Variante wo ein Proton, wahrscheinlich eines der $\text{CH}_2\text{-P}$ -Gruppe, eliminiert wurde und so ein Monokation entstanden ist. Von **2.27** konnte eine Kristallstruktur erhalten werden (**Abbildung 25**). Das Kristallsystem ist triklin, die Raumgruppe ist P-1. Die Kristallstruktur enthält ein Äquivalent Wasser, welches Wasserstoffbrückenbindungen mit OH1 (2.005 Å), Br1 (2.616 Å) und Br2 (2.538 Å) eingeht.

2.28 wurde aus Imidazol **1.10** hergestellt. NMR- und HRMS-Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. Im ^1H -Spektrum sind die Protonen des Imidazolrings als typische Triplets zu beobachten. Die Signale beider $\beta\text{-CH}_2$ -Gruppen der Propylketten überlagern einander. Dubletts im ^{13}C -Spektrum sind vergleichbar mit den bei **2.3** beschriebenen chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten. Das ^{31}P -Signal ist bei 23.22 ppm zu beobachten. Von **2.28** konnte eine Kristallstruktur erhalten werden (**Abbildung 26**).

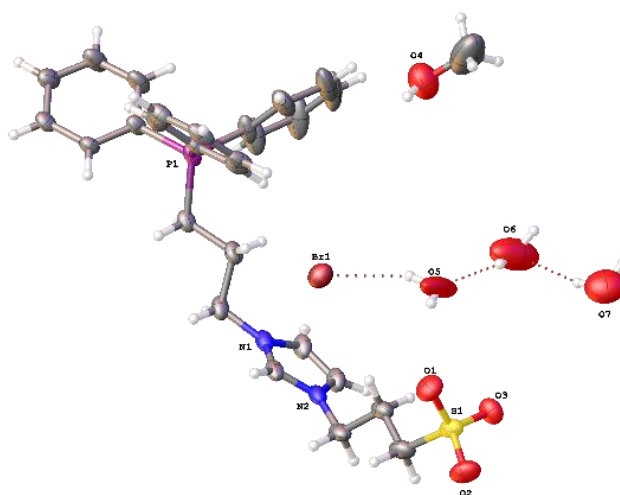
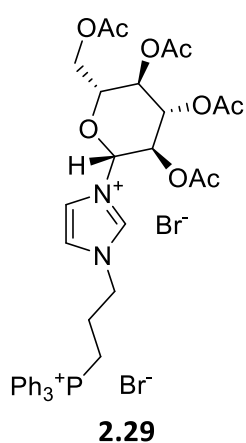


Abbildung 26: Molekülstruktur von **2.28**, Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt

Das Kristallsystem ist triklin, die Raumgruppe ist P-1. Die Kristallstruktur enthält ein Äquivalent Methanol und drei Äquivalente Wasser. Dabei bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Br1 und H₂O-5 (2.443 Å), H₂O-5 und H₂O-6 (1.925 Å) und zwischen H₂O-6 und H₂O-7 (1.906 Å). Eine Betrachtung der Kristallpackung zeigt, dass PPh₃⁺- und SO₃⁻-Gruppen je alternierend zueinander ausgerichtet sind. Die Abstände zwischen beiden Gruppen sind mit 4.950 Å jedoch zu groß, um eine direkte Interaktion festzustellen.

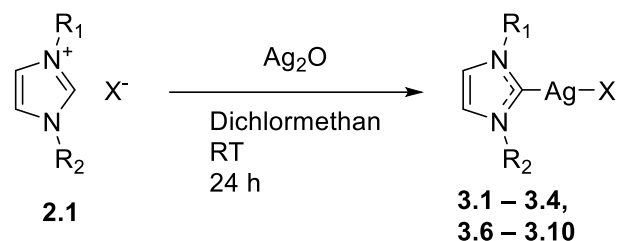


Imidazoliumsalz **2.29** wurde aus Imidazol **1.8** hergestellt. NMR- und HRMS-Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. Im ^1H -Spektrum ist zu beobachten, dass die Signale der Protonen in 4- und 5-Position des Imidazolrings von den Signalen der Phenylringe verdeckt werden. Weiterhin zeigt sich im ^1H -Spektrum, dass nur β -Glukose vorliegt. Das Signal der CH₂-P-Gruppe wird von mehreren CH-Signalen des Glukoserings überlagert, ist jedoch weiterhin eindeutig zu erkennen. Das ^{31}P -Signal ist bei 23.85 ppm zu beobachten. Alle Dubletts im ^{13}C -Spektrum sind mit den Verschiebungen und Kopplungskonstanten von **2.3** vergleich-

bar. Von **2.29** konnte keine Kristallstruktur erhalten werden.

2.3 Silber(I)-NHC-Komplexe

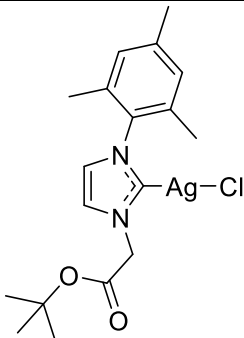
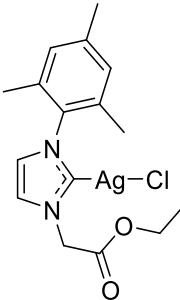
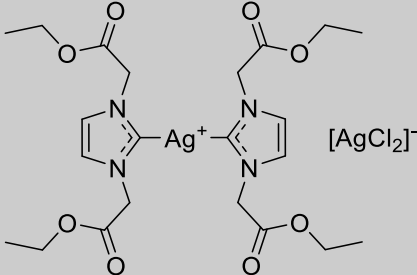
Silber(I)-NHC-Komplexe dienen als Vorläuferkomplexe für Gold(I)-NHC-Komplexe. Durch eine Transmetallierungsreaktion sollen die Silber-Komplexe in die Gold-Komplexe überführt werden. Die Silber-Komplexe (**Tabelle 10**) wurden alle nach der klassischen Vorschrift von Lin und Wang hergestellt^[25] und anschließend charakterisiert (**Schema 10**).

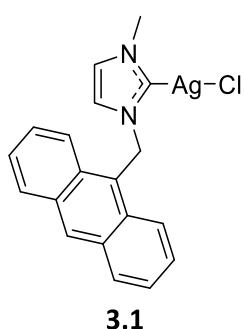


Schema 10: Synthese der Silber(I)-NHC-Komplexe

Tabelle 10: Struktur und Ausbeute der hergestellten Silber(I)-NHC-Komplexe

	Silber(I)-NHC-Komplex	Ausbeute [%]		Silber(I)-NHC-Komplex	Ausbeute [%]
3.1		68	3.2		76
3.3		53	3.4		-
3.5		82	3.6		95

3.7		98	3.8		62
3.9		13			



Der Silber(I)-Carbenkomplex **3.1** wurde analog zu Schuh *et al.* [73] nach der klassischen Silber(I)-Carbenkomplexroute, wie von Lin und Wang beschrieben^[25], hergestellt. NMR- und HRMS-Daten entsprechen den Literaturwerten. Der Carbenkohlenstoff ist im ¹³C-Spektrum bei 180.2 ppm zu beobachten. Von **3.1** konnte keine Kristallstruktur erhalten werden.

Komplex **3.2** wurde analog zu **3.1** hergestellt. NMR-Daten entsprechen den Erwartungen. Der Carbenkohlenstoff ist bei 183.1 ppm im ¹³C-Spektrum zu beobachten. Von **3.2** konnte eine Kristallstruktur erhalten werden (**Abbildung 27**). Das Kristallsystem ist monoklin, die Raumgruppe ist P2₁/c. **3.2** liegt im Festkörper als Dimer vor. Der C1-Ag1 Abstand beträgt 2.118 Å, der Ag1-Br1 Abstand 2.563 Å. Der C1-Ag1-Br1 Winkel beträgt 149.05 °. Der Ag1-Ag1 Abstand beträgt 3.609 Å, der Br1-Br1 Abstand 4.078 Å. Der Ag1-Br1-Ag1 Winkel beträgt 82.96 °, der Br1-Ag1-Br1 Winkel 97.04 °. Entgegen zur Kristallstruktur lässt sich im HMRS-Spektrum ausschließlich der korrespondierende Bis-NHC-Silber(I)komplex beobachten. Es ist möglich, dass es sich dabei um Fragmentierung und Rekombination innerhalb des Massenspektrometers handelt oder, dass der Mono-NHC-Silber(I)komplex nur in geringen Mengen

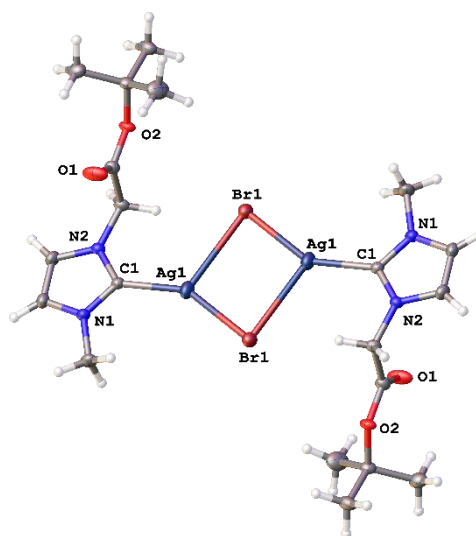
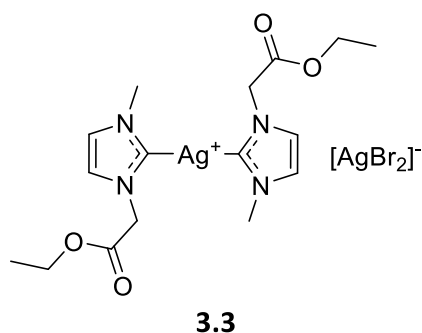


Abbildung 27: Molekülstruktur von **3.2**, Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt

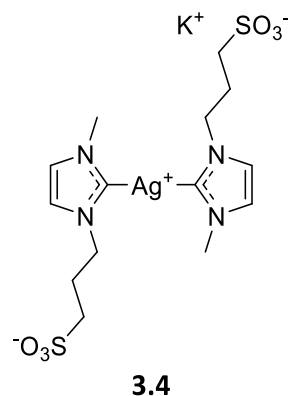
vorliegt, jedoch deutlich leichter kristallisiert. Es ist bekannt, dass verlängerte Reaktionszeiten für gewöhnlich zu Bis-NHC-Silberkomplexen führen^[105]. Da alle Reaktionen für Silber(I)-NHC-Komplexe in dieser Arbeit innerhalb von 24 Stunden durchgeführt wurden, ist der Bis-NHC-Silberkomplex das zu erwartende Produkt. Eine Unterscheidung mittels NMR-Spektroskopie ist, anders als bei Mono- und Bis-NHC-Gold(I)komplexen nicht möglich, da der carbenische Kohlenstoff keine signifikante Verschiebung erfährt.



Der Komplex **3.3** wurde aus dem Imidazoliumsalz **2.3** hergestellt. NMR- und HRMS-Daten entsprechen den Erwartungen. Der Carbenkohlenstoff ist im ¹³C-Spektrum bei 183.7 ppm zu beobachten. Von **3.3** konnte keine Kristallstruktur erhalten werden. Da bei **3.3** ebenfalls mit einer Reaktionszeit von 24 h gearbeitet wurde, kann angenommen werden, dass es sich bei **3.3** ebenfalls um einen Bis-NHC-Komplex handelt. Der Mono-NHC-Komplex ist literaturbe-

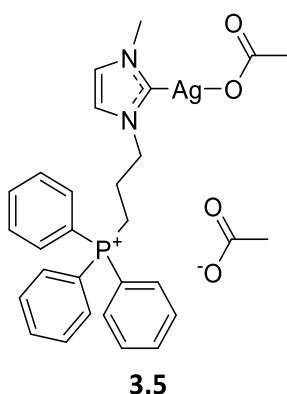
kannt^[106]. Spektroskopische Daten sind vergleichbar.

3.4 wurde nach einer leicht abgewandelten Literaturvorschrift von Almássy *et al.* aus dem Imidazoliumsalz **2.5** hergestellt^[107]. Es wurde das Kaliumsalz des Komplexes hergestellt, da im Verlaufe dieser Arbeit nach Möglichkeit mit Kalium- und nicht mit Natriumsalzen gearbeitet wurde. Da bei ersten Versuchen kein Umsatz zum NHC-Komplex beobachtet werden konnte, wurde die Synthese um die Zugabe von Kaliumhydroxid als Base ergänzt. Da dies zwar das gewünschte Produkt, allerdings nur mit einem geringen Um-



satz¹, zeigte, wurde die Reaktion mit Silber(I)-Acetat, analog zu **3.5** wiederholt. Bei dieser Reaktion konnte ein Umsatz von 30 %, gemessen an den Intensitäten des ¹H-Spektrums, beobachtet werden. Es war jedoch nicht möglich das verbliebene Imidazoliumsalz **2.5** von **3.4** zu trennen. Die analytischen Daten waren ausreichend um das Produkt zu identifizieren. NMR- und HRMS-Daten entsprechen den Literaturdaten. Der carbenische Kohlenstoff ist im ¹³C-Spektrum bei 180.4 ppm zu beobachten.

¹Gemessen an den Intensitäten der ¹H-Signale entspricht der Umsatz 15 %



Komplex **3.5** wurde aus dem Imidazoliumsalz **2.3** hergestellt. Wie auch bei späteren Komplexen beobachtet werden konnte, ist **3.5** sehr anfällig für die Eliminierung eines Phenylrings der Triphenylphosphoniumgruppe. Die Beobachtungen deuten darauf hin, dass unter Anwesenheit von Wasser eine Umsetzung von Triphenylphosphonium zu Diphenyl-Alkyl-Phosphanoxid stattfindet. Da bei der Reaktion von Silber(I)oxid zu einem Carbenkomplex Wasser frei wird, wurde die Reaktion mit Zugabe von Natriumsulfat als Trockenmittel durchgeführt. Dennoch konnte ausschließlich die Diphenyl-Alkyl-Phosphanoxid Spezies beobachtet werden. Da vergleichbare Probleme bei der Synthese des korrespondierenden Gold(I)-Carbenkomplexes auftraten, kann davon ausgegangen werden, dass die verwendeten Routen ungeeignet für die Synthese eines Carbenkomplexes, mit **2.3** als Ligand, sind.

Es wurde daher Komplex **3.5** mit Silber(I)-Acetat hergestellt. Der Erfolg der Reaktion konnte mittels HRMS- und NMR-Daten bestätigt werden. Der carbenische Kohlenstoff ist im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 178.0 ppm zu beobachten. Er befindet sich damit etwas hochfeldverschoben im Vergleich zu anderen Silber(I)-Carbenkomplexen, bei welchen der carbenische Kohlenstoff für gewöhnlich bei über 180 ppm zu beobachten ist. Auch ist im ^1H -NMR-Spektrum zu beobachten, dass sich die Kopplungskonstanten der Protonen in 4 und 5 Position des Imidazolirings um 0.2 Hz unterscheiden. Dies ist wahrscheinlich auf die Auflösung des Spektrum zurückzuführen. Im HRMS sind neben dem Signal des Komplexes ($m/z = 551.0996$) auch noch die Signale des NHC-Silber-Formiat-Komplexes ($m/z = 537.0833$) sowie des NHC-Silber-Hydrid-Komplexes (493.0913) zu beobachten. Dies lässt sich wahrscheinlich auf Rekombinationsreaktionen während der Ionisation zurückführen. Es konnte keine Kristallstruktur von **3.5** erhalten werden.

Der Komplex **3.6** wurde aus dem Imidazoliumsalz **2.6** hergestellt. NMR-Spektroskopische Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. Im HRMS-Spektrum konnte **3.6** in Form seines korrespondierenden Bis-NHC-Komplexes beobachtet werden. Das dazu korrespondierende Anion $[\text{AgCl}_2]^-$ liegt ebenfalls vor. Dies steht im Widerspruch zu der von **3.6** erhaltenen Kristallstruktur, welche **3.6** als Mono-NHC-Komplex zeigt (**Abbildung 28**). Es ist anzunehmen, dass **3.6** entweder in Lösung im Gleichgewicht zwischen Mono- und Bis-NHC-Komplex vorliegt und dabei der Bis-NHC-Komplex auf Grund seiner kationischen Natur massenspektroskopisch besser zu beobachten ist, wohingegen der Mono-NHC-Komplex besser kristallisiert, oder dass es sich um Rekombinationsreaktionen während der Elektrospray Ionisation handelt. Wird die Kristallstruktur betrachtet ist die Raumgruppe P-1 und das Kristallsystem triklin. Der Ag1-C1 Abstand beträgt 2.080 Å, der Ag1-Cl1 Abstand 2.3517 Å. Der C1-Ag1-Cl1 Winkel beträgt 168.58 °. Die Kristallstruktur enthält ein Molekül Chloroform, welches eine Wasserstoffbrückenbindung zu Cl1 mit einer Länge von 2.489 Å ausbildet.

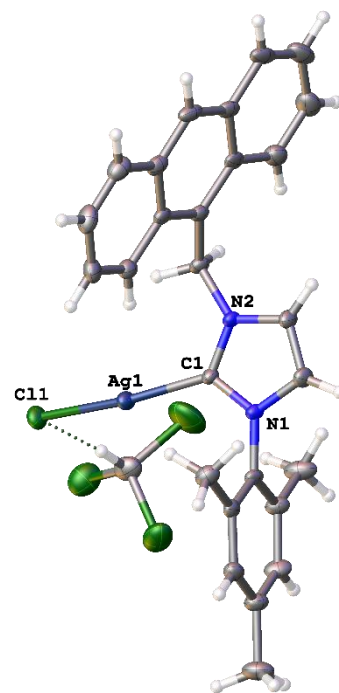
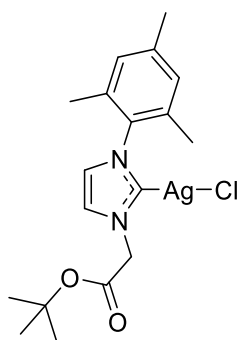


Abbildung 28: Molekülstruktur von **3.6**, Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt

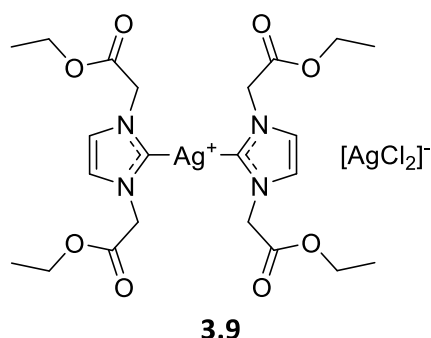
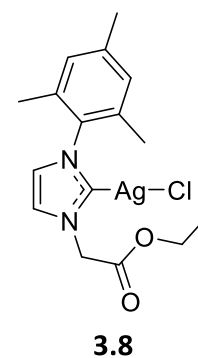


3.7

3.7 wurde aus dem Imidazoliumsalz **2.7 • Cl** hergestellt. NMR-Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. Der carbenische Kohlenstoff ist im ^{13}C -Spektrum bei 182.9 ppm zu beobachten. Wie bei vergleichbaren Silber(I)-NHC-Komplexen ist im HRMS-Spektrum nur der korrespondierende Bis-NHC-Komplex zu beobachten. Es konnte keine Kristallstruktur von **3.7** erhalten werden, weshalb keine genauere Aussage über die Bindungsverhältnisse in **3.7** getroffen werden kann. In Anbetracht der vorangegangenen Komplexe lässt sich vermuten, dass auch **3.7**

als im Gleichgewicht vorliegt und massenspektrometrisch nur der Bis-NHC-Komplex zu beobachten ist.

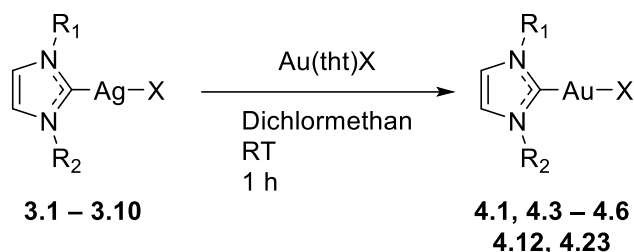
Der Komplex **3.8** wurde aus dem Imidazoliumsalz **2.10** hergestellt. NMR-Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. Der carbenische Kohlenstoff ist bei 182.2 ppm zu beobachten. Wie bei vorangegangenen Silber(I)-NHC-Komplexen ist das HRMS-Spektrum wenig aussagekräftig. Es ist, wie zu erwarten, der Silber(I)-Bis-NHC-Komplex in der ESI⁺ zu beobachten und [AgCl₂]⁻ in der ESI⁻. Da keine Kristallstruktur erhalten werden konnte, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob **3.8** als Mono- oder als Bis-NHC-Komplex vorliegt, jedoch ist ein Gleichgewicht der beiden in Lösung zu vermuten. In der Literatur wird **3.8** als Mono-NHC-Komplex beschrieben. Die Spektroskopischen Daten sind vergleichbar^[106].



Komplex **3.9** wurde aus dem Imidazoliumsalz **2.13** • Cl hergestellt. NMR-Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. Im ¹³C-Spektrum ist der carbenische Kohlenstoff bei 183.5 ppm zu beobachten. HRMS-Daten zeigen den Silber(I)-Bis-Carbenkomplex. Wie bei allen beschriebenen Silber(I)-Carbenkomplexen ist dies jedoch kein sicherer Nachweis dafür, dass **3.9** als Bis-Carbenkomplex vorliegt. Da keine Kristallstruktur erhalten werden konnte, kann keine eindeutige Aussage über die Ligandenverhältnisse in **3.9** getroffen werden. In der Literatur wird **3.9** als Dimer von zwei Mono-NHC-Komplexen beschrieben^[108]. Die spektroskopischen Daten sind identisch.

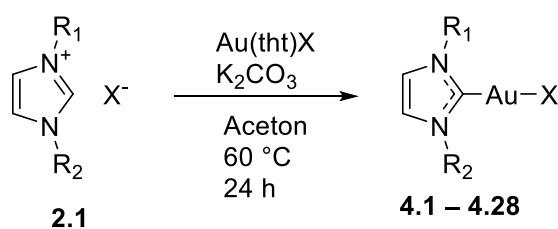
2.4 Gold(I)-NHC-Komplexe

Die gewünschten Gold(I)-NHC-Komplexe wurden über zwei Hauptrouten erhalten; die Transmetallierung der Silber(I)-Komplexe^[25] (**Schema 11**) und die „Weak-Base-Route“/„schwache-Basen-Route“^[29] (**Schema 12**).



Schema 11: Synthese der Gold(I)-Komplexe mittels einer Transmetallierungsreaktion

Die Transmetallierung von Silber(I)-Carbenkomplexen zu Gold(I)-Carbenkomplexen wurde nach der Vorschrift von Lin und Wang durchgeführt^[25]. Da bei einer Transmetallierung sowohl ein zusätzlicher Schritt nötig ist, als auch ein Äquivalent Silber verbraucht wird, wurde nach Möglichkeit die „Weak-Base“/schwache-Basen-Route zur Synthese der Gold-Komplexe verwendet.



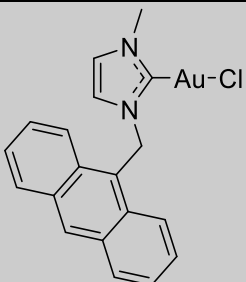
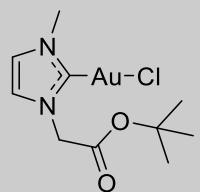
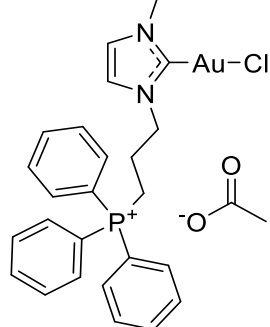
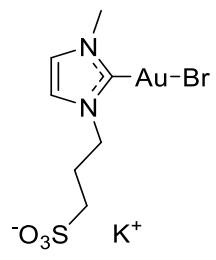
Schema 12: Synthese der Gold(I)-Komplexe mittels der schwache-Basen-Route

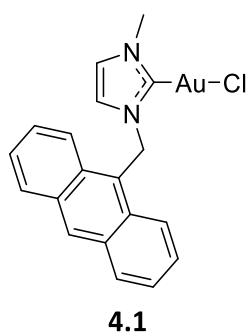
Der größte Teil der Gold(I)-NHC-Komplexe wurde mittels der schwache-Basen-Route hergestellt. Dabei wird ein Goldvorläufer, in diesem Fall ein Gold(I)-Tetrahydrothiophen-Halogenid zusammen mit einer schwachen Base (Kaliumcarbonat) in Aceton in einem Schritt zum Gold(I)-Carbenkomplex umgesetzt und anschließend aufgearbeitet. Diese Route hat den Vorteil, dass sowohl eine Synthesestufe, als auch ein Äquivalent Silber eingespart werden.

2.4.1 *N*-Methyl-Imidazol-NHC-Komplexe

Es wurden vier Gold(I)-Carbenkomplexe aus methylhaltigen Imidazoliumsalzen hergestellt.

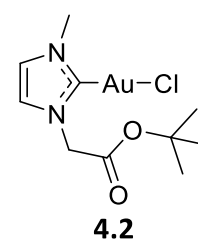
Tabelle 11: Struktur und Ausbeuten der hergestellten Gold(I)-NHC-Komplexe

	Gold(I)-NHC-Komplex	Ausbeute [%]		Gold(I)-NHC-Komplex	Ausbeute [%]
4.1		99	4.2		Transmetallierung: 36 schwache-Basen-Route: 27
4.3		38	4.4		-

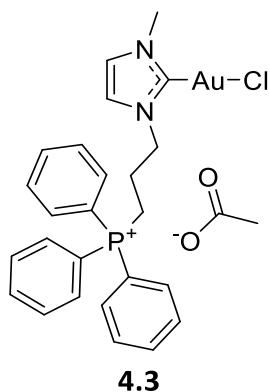


Gold(I)-Carbenkomplex **4.1** wurde nach Schuh *et al.* aus Silber(I)-Carbenkomplex **3.1** hergestellt. Ausbeute, NMR- und HRMS-Daten stimmen mit der Literatur überein^[73]. Die Kristallstruktur des Komplexes ist bereits bekannt.

4.2 wurde sowohl über die Transmetallierungs- als auch über die schwache-Basen-Route hergestellt. Die Ausbeute der Transmetallierung war dabei etwas höher als die der schwache-Basen-Route.



Die allgemein niedrige Ausbeute kann durch die relativ geringe Stabilität des *tert*-Butylesters zurückgeführt werden. Durch die elektronenziehenden Eigenschaften des NHCs wird der Ester möglicherweise destabilisiert. Die NMR- und HRMS-Daten stimmen mit den Erwartungen, sowie der Literatur^[109] überein. **4.2** zersetzt sich an der Luft bei Raumtemperatur binnen weniger Tage.



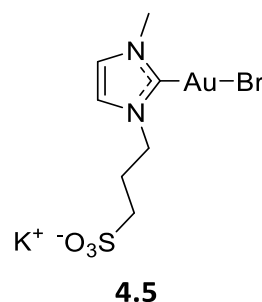
Es wurde versucht Komplex **4.3** über die schwache-Basen-Route herzustellen. Im Falle der schwache-Basen-Route konnte das Produkt massenspektrometrisch als Diphenylphosphanoxid-Variante nachgewiesen werden, jedoch zeigen NMR-Spektroskopische Daten großen Mengen an nicht näher definierbaren Verunreinigungen. Da bei **4.8** keine solchen Probleme beobachtet werden konnten, kann davon ausgegangen werden, dass die Instabilität des Komplexes mit der Methylgruppe von **2.3** zusammenhängt. Die Methylgruppe

scheint eine destabilisierende Wirkung auf den Carbenkomplex zu haben. Auf Grund dieser Instabilität wurden Mesityl-substituierte Imidazoliumsalze als Alternative gewählt.

Die Synthese von **4.3** als Bromidsalz *via* der schwache-Basen-Route wurde in der Literatur beschrieben^[110]. Beobachtete spektroskopische Daten von **4.3** sind vergleichbar mit der Literatur^[110].

Komplex **4.3** konnte jedoch mittels einer modifizierten Transmetallierungsreaktion aus **3.5** erhalten werden. Dabei wurde Tetramethylammoniumchlorid als Chloridquelle zur Transmetallierungsreaktion hinzugefügt. Diese Transmetallierung vom Silber(I)-Acetat-Komplex ausgehend, lieferte **4.3** in akzeptabler Ausbeute als Chlorid oder Acetat Variante. Der Erfolg der Reaktion konnte mittels HRMS- und NMR-Daten belegt werden. Der carbenische Kohlenstoff ist bei 169.7 ppm zu beobachten, was für einen NHC-Gold(I)-Chlorid-Komplex vergleichsweise stark hochfeldverschoben ist. Da keine Kristallstruktur von **4.3** erhalten werden konnte, kann keine eindeutige Aussage darüber getroffen werden, ob **4.3** ein Chlorid, ein Acetat oder eine Mischung aus beidem als Gegenion enthält. NMR-spektroskopische Daten zeigen nach vollständiger Aufarbeitung weiterhin ein Acetat-Signal, was darauf hindeutet, dass der Komplex zumindest teilweise als Acetat vorliegt. Weiterhin ist **4.3** gut in Wasser löslich, was ebenfalls für ein Acetat als Anion spricht. Der Komplex ist jedoch nur begrenzt stabil in Wasser. Bereits nach wenigen Minuten ist eine schwache violett Färbung der wässrigen Lösung zu beobachten, welche nach 24 Stunden zu einer intensiven rot-violett Färbung wird.

4.4 sollte nach Almásy *et al.* aus **3.4** über eine Transmetallierungsreaktion hergestellt werden^[107]. Die Reaktion blieb jedoch erfolglos. Eine mögliche Ursache könnte Wasser als Lösungsmittel sein, in welchem sich Gold(I)-Tetrahydrothiophen-Chlorid nicht löst. Ein Versuch über die schwache-Basen-Route verblieb ebenfalls erfolglos. Hier könnte die umgekehrte Problematik vorliegen, dass sich **2.4** nicht in Aceton löst. Weiterhin ist der geringe Umsatz von



3.4 problematisch, da sich **3.4** nicht von **2.5** trennen ließ und so weiterhin große Mengen Imidazoliumsalz in der Transmetallierungsreaktion vorlagen.

2.4.2 *N*-Mesityl-Imidazol-NHC-Komplexe

Da die funktionellen Gruppen der *N*-Methyl-Imidazoliumsalze weiterhin von Interesse waren, wurde geprüft, ob durch die Verwendung von einer Mesityl-Gruppe statt einer Methyl-Gruppe die Stabilität der Carbenkomplexe soweit erhöht werden konnte, dass sie isoliert und charakterisiert werden konnten.

Tabelle 12: Struktur und Ausbeuten der Gold(I)-Carbenkomplexe **4.5** – **4.10**

	Gold(I)-NHC-Komplex	Ausbeute [%]		Gold(I)-NHC-Komplex	Ausbeute [%]
4.5		92	4.6		X = Cl: 45 X = Br: 58
4.7		78	4.8		76
4.9		60	4.10		47

Gold(I)-Carbenkomplex **4.5** wurde über eine Transmetallierungsreaktion aus dem Silber(I)-Carbenkomplex **3.5** analog zu **4.1** hergestellt. NMR- und HRMS-Daten stimmen mit den Erwartungen überein. Der Carbenkohlenstoff kann im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 172.4 ppm beobachtet werden. Von **4.5** konnte eine Kristallstruktur erhalten werden (**Abbildung 29**). Das Kristallsystem ist monoklin, die Raumgruppe ist $P2_1/c$. Der C1-Au1 Abstand beträgt 1.986 Å, der Au1-Cl1 Abstand 2.271 Å. Der C1-Au1-Cl1 Winkel beträgt 176.84 °.

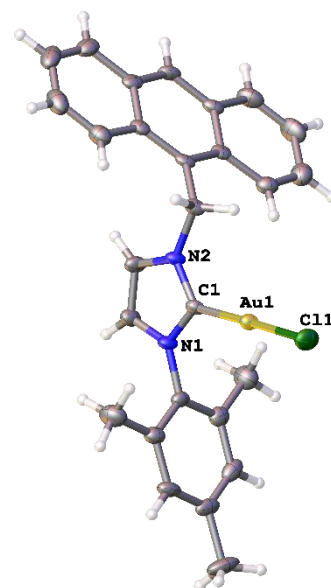


Abbildung 29: Molekülstruktur von **4.5**, Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt

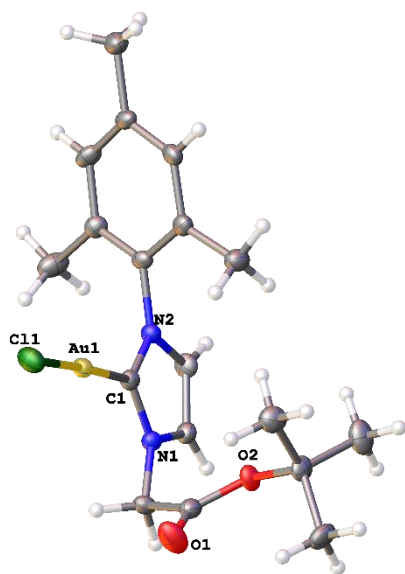


Abbildung 30: Molekülstruktur von **4.6 • Cl**, Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt

Der Gold(I)-Carbenkomplex **4.6** wurde über die schwache-Basen-Route sowohl als Chlorid-, als auch als Bromid-Komplex hergestellt. Der Bromid-Komplex hat dabei eine geringfügig bessere Ausbeute. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **4.6 • Cl** kann der carbenische Kohlenstoff bei 173.7 ppm beobachtet werden, bei **4.6 • Br** liegt er bei 177.4 ppm. Dieser Trend ist typisch für Carbenkohlenstoffe in Nachbarschaft zu Gold(I)-Chloriden und Bromiden. Von **4.6 • Cl** konnte eine Kristallstruktur erhalten werden (**Abbildung 30**). Das Kristallsystem ist orthorhombisch, die Raumgruppe ist $Pbca$. Der C1-Au1 Abstand beträgt 1.980 Å, der Au1-Cl1 Abstand 2.288 Å. Der C1-Au1-Cl1 Winkel beträgt 176.40 °.

TGA/DSC-Daten von **4.6 • Cl** zeigen, dass bei 169 °C ein Massenverlust von 10.64 % auftritt (56.6 u), was für eine stattfindende

Thermolyse des *tert*-Butylesters spricht. Folgende Experimente bestätigten diese Vermutung.

Damit wurde aus **4.6 • Cl** thermolytisch **4.7** hergestellt. NMR- und HRMS-Daten bestätigen die Spaltung des Esters. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **4.7** ist eine Hochfeld-Verschiebung des carbenischen Kohlenstoffs von 173.7 ppm auf 170.8 ppm zu beobachten. Von **4.7** konnte eine Kristallstruktur erhalten werden (**Abbildung 31**). Wie bei **4.6** ist das Kristallsystem orthorhombisch, die Raumgruppe Pbca. Der C1-Au1 Abstand beträgt 1.985 Å, der Au1-Cl1 Abstand 2.2817 Å. Der C1-Au1-Cl1 Winkel liegt unverändert bei 176.41°. Die Werte sind nahezu identisch mit denen von **4.6**, die Abspaltung der Schutzgruppe hat also, wie zu erwarten war, keine Auswirkungen auf die Bindungsverhältnisse am Gold.

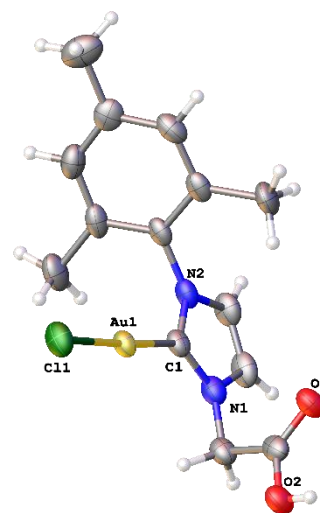


Abbildung 31: Molekülstruktur von **4.7**, Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt

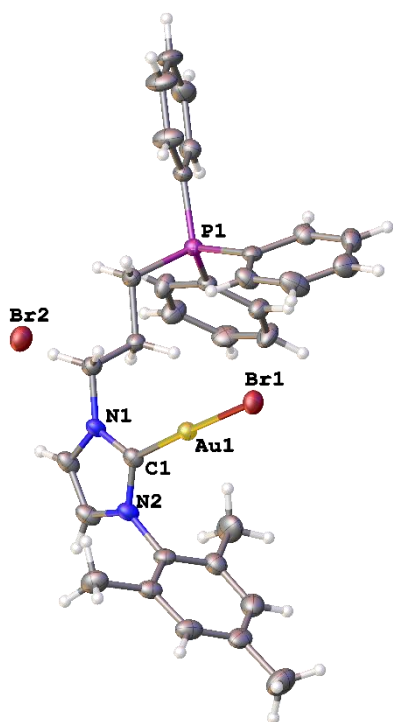


Abbildung 32: Molekülstruktur von **4.8**, Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt

Gold(I)-Carbenkomplex **4.8** wurde über die schwache-Basen-Route hergestellt. Die NMR-Daten stimmen mit den Erwartungen überein. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist der Carbenkohlenstoff bei 169.4 ppm zu beobachten, was im Vergleich zu anderen beobachteten C-Au-Br Kohlenstoffen etwas hochfeldverschoben ist. Dies ist möglicherweise auf das verwendete Lösungsmittel, DMSO- d_6 zurückzuführen. In deuteriertem Chloroform ist das Signal bei 174.1 ppm zu beobachten. Die ^{13}C - ^{31}P -Kopplungen entsprechen den bisher Beobachteten. Das Signal im ^{31}P -Spektrum liegt bei 23.84 ppm. Im HRMS-Spektrum ist einerseits das Kation zu beobachten ($m/z = 765.1306$) sowie ein Signal bei 685.2038, welches kein Brom-Isotopenmuster zeigt. Es lässt sich vermuten, dass es sich hierbei um ein Fragment des Kations handelt, welches HBr eliminiert hat (m/z $\text{C}_{33}\text{H}_{33}\text{AuN}_2\text{P}^+ [\text{M} - \text{HBr}]^+ = 685.2041$). Es konnte eine Kristallstruktur von **4.8** erhalten werden (**Abbildung 32**). Das Kristallsystem ist

monoklin, die Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$. Der C1-Au1 Abstand beträgt 1.991 Å, der Au1-Br1 Abstand 2.4057 Å. Der C1-Au1-Br1 Winkel beträgt 177.94°.

Komplex **4.9** wurde aus Imidazoliumsalz **2.9** über die schwache-Basen-Route hergestellt. Die NMR- und HRMS-Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist der Carbenkohlenstoff bei 175.1 ppm zu beobachten. Von **4.9** konnte eine Kristallstruktur erhalten werden (**Abbildung 33**). Das Kristallsystem ist monoklin, die Raumgruppe $P2_1/n$. Der C1-Au1 Abstand beträgt 2.000 Å, der Au1-Br1 Abstand 2.418 Å. Der C1-Au1-Br1 Winkel beträgt 178.32 °. Ein Vergleich mit der bereits literaturbekannten Kristallstruktur^[111] der Chlorid-Variante von **4.9** zeigt eine andere Raumgruppe ($P2_1/c$) und ein etwas kleines Elementarzellvolumen (Differenz: 55.48 Å³). Dabei ist jedoch die c-Achse der Zelle bei der Chlorid-Variante mit 14.452 Å signifikant länger als die c-Achse von **4.9** (13.005 Å; Differenz: 1.447 Å). Weitere signifikante Unterschiede sind nicht zu beobachten.

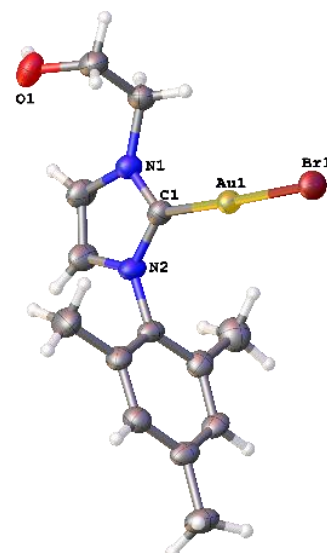
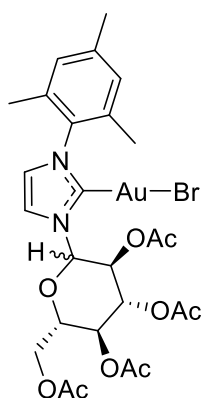


Abbildung 33: Molekülstruktur von **4.9**, Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt



4.10

Der Komplex **4.10** wurde aus dem Imidazoliumsalz **2.12** über die schwache-Basen-Route hergestellt. NMR- und MS-Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. **4.10** liegt als Diastereomerengemisch vor, was auf die diastereomeren Eigenschaften von **2.12** zurückzuführen ist. Die carbenischen Kohlenstoffe der beiden Diastereomere sind bei 176.2 ppm (α -Konformation) beziehungsweise bei 175.7 ppm (β -Konformation) zu beobachten. Im ^1H -Spektrum sind die diastereomeren Protonen bei 6.75 ppm ($J = 3.2$ Hz, α -Konformation) und bei 6.14 ppm ($J = 9.0$ Hz, β -Konformation) zu beobachten. Die verbliebenen Signale des Glukoseringes sind aufgrund

der diastereomeren Eigenschaften des Komplexes nicht eindeutig zuordenbar. **4.10** ist ein klebriges Öl, welches auch unter tiefen Temperaturen nicht vollständig aushärtet, sodass keine Kristallstruktur erhalten werden konnte.

Es wurde weiterhin versucht aus Imidazoliumsalz **2.10** über die schwache-Basen-Route ein Gold(I)-Carbenkomplex herzustellen. Dieser Versuch blieb erfolglos. Es besteht die Möglichkeit, dass der Ethylester von **2.10** labil gegenüber Basen ist und bereits Kaliumcarbonat ausreicht um Teile des Esters zu spalten, was die Reaktion behindern könnte.

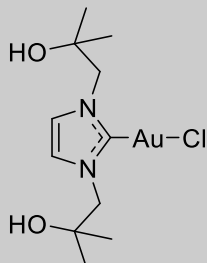
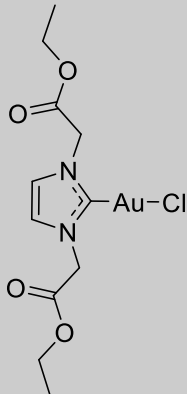
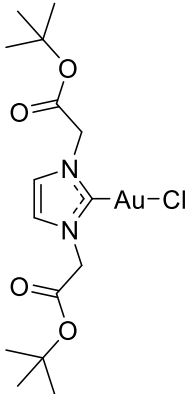
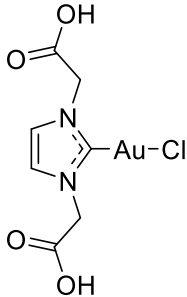
Neben den Gold(I)-Carbenkomplexen **4.5** – **4.10** wurde auch IMes-Gold(I)-Cl (**IMesAuCl**) hergestellt. Die Synthese wurde nach Vorschrift von Frémont *et al.* durchgeführt^[112]. **IMesAuCl** wurde als Vorläuferverbindungen für heteroleptische Bis-NHC-Komplexe verwendet (siehe **2.5.2 Heteroleptische Bis-Carbenkomplexe**).

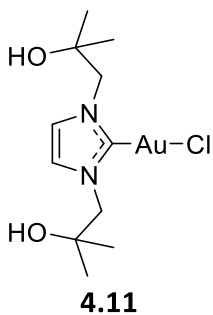
2.4.3 Bis-funktionalisierte-NHC

Zu den Imidazoliumsalzen **2.12** – **2.29** sollten die korrespondierenden Gold(I)-Carbenkomplexe hergestellt werden.

Symmetrisch-Bis-funktionalisierte-NHC-Komplexe

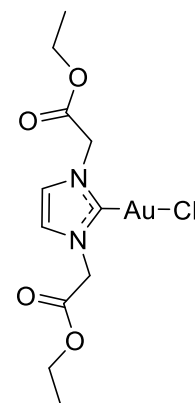
Tabelle 13: Struktur und Ausbeute von **4.11** – **4.14**

	Carbenkomplex	Ausbeute [%]		Carbenkomplex	Ausbeute [%]
4.11		7	4.12		95
4.13		27	4.14		44

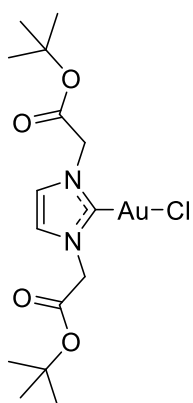


Carbenkomplex **4.11** wurde nach der schwache-Basen-Route aus **2.15** hergestellt. NMR- und HRMS-Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. Im ^{13}C -Spektrum ist der Carbenkohlenstoff bei 172.5 ppm zu beobachten. Das in **2.15** enthaltene Hydrogencarbonat hat eine Auswirkung auf die Reaktion. Von **4.11** konnte keine Kristallstruktur erhalten werden.

4.12 wurde mittels einer Transmetallierung ausgehend von **3.7** hergestellt. NMR- und HRMS-Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. Ein Vergleich mit Literaturdaten bestätigt ebenfalls den Erfolg der Synthese^[106]. Im ¹³C-Spektrum ist der Carbenkohlenstoff bei 174.7 ppm zu beobachten. Von **4.12** konnte keine Kristallstruktur erhalten werden. **4.12** weist eine geringe Stabilität unter Standardbedingungen und in Lösung auf. Innerhalb von 24 h ist bereits eine intensive violette Farbe sowohl des Feststoffes als auch in Lösung zu beobachten, was auf den Zerfall des Komplexes hindeutet.



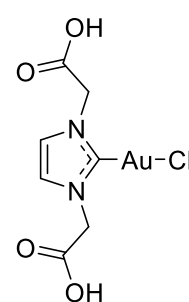
4.12



4.13

Komplex **4.13** wurde sowohl über eine Transmetallierung ausgehend von **3.8** als auch nach der schwache-Basen-Route hergestellt. NMR- und HRMS-Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. Im ¹³C-Spektrum ist der Carbenkohlenstoff bei 172.1 ppm zu beobachten. Anders als **4.12** zeigt **4.13** keine beobachtbare Instabilität in Lösung und unter Standardbedingungen. Von **4.13** konnte keine Kristallstruktur erhalten werden.

4.14 wurde aus **4.13** mittels Thermolyse hergestellt. Der Komplex wurde für 30 Minuten auf 160 °C erhitzt und anschließend mit Wasser extrahiert. NMR-Daten bestätigen den Erfolg der Thermolyse. Der carbenische Kohlenstoff ist im ¹³C-Spektrum bei 173.1 ppm zu beobachten. **4.14** konnte massenspektrometrisch nicht beobachtet werden. Von **4.14** konnte keine Kristallstruktur erhalten werden. Komplex **4.14** ist vollständig wasserlöslich.

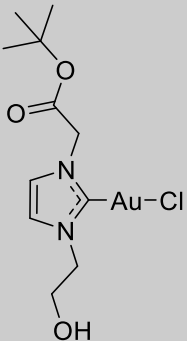
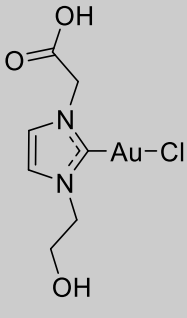


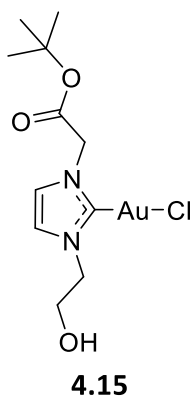
4.14

Asymmetrisch-Bis-funktionalisierte-NHC-Komplexe

Die asymmetrisch-Bis-funktionalisierten-NHC-Komplexe wurden teilweise mittels einer Transmetallierungsreaktion von ihrem korrespondierenden Silber(I)-Komplex ausgehend oder mittels der schwache-Basen-Route hergestellt. Carbenkomplexe, welche eine Carbonsäureeinheit aufweisen, wurden aus den jeweiligen *tert*-Butylestern hergestellt.

Tabelle 14: Struktur und Ausbeute von **4.15** und **4.16**

	Carbenkomplex	Ausbeute [%]		Carbenkomplex	Ausbeute [%]
4.15		52	4.16		-



Carbenkomplex **4.15** wurde aus **2.16** über die schwache-Basen-Route hergestellt. NMR- und HRMS-Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. Im ^{13}C -Spektrum ist der Carbenkohlenstoff bei 171.9 ppm zu beobachten. Das Hydroxyproton ist im ^1H -Spektrum bei 2.86 ppm als Triplet mit einer Kopplungskonstante von 5.6 Hz zu beobachten. Von **4.15** konnte keine Kristallstruktur erhalten werden.

Eine thermogravimetrische Analyse von **4.15** zeigt zwei Massenverluste (**Abbildung 34**). Der erste, beginnend bei 43.8 °C entspricht 3.62 % der Gesamtmasse der Probe.

Es kann davon ausgegangen werden, dass es sich hierbei um den Verlust von Wasser handelt ($M[\mathbf{4.15} + \text{H}_2\text{O}] = 476.71 \text{ u}$; $3.62 \% = 17.26 \text{ u}$). Anschließend ist ein Massenverlust von 12.38 % zu beobachten, was 59.02 u entsprechen würde, was hinreichend auf Isobutan oder Isobuten hindeuten würde (58.12 u bzw. 56.11 u). Der fortlaufende Verlust von Wasser könnte den leicht erhöhten gemessenen Wert erklären. Dies deutet auf eine thermische Spaltung des *tert*-Butylesters hin, ähnlich wie bei **2.7**.

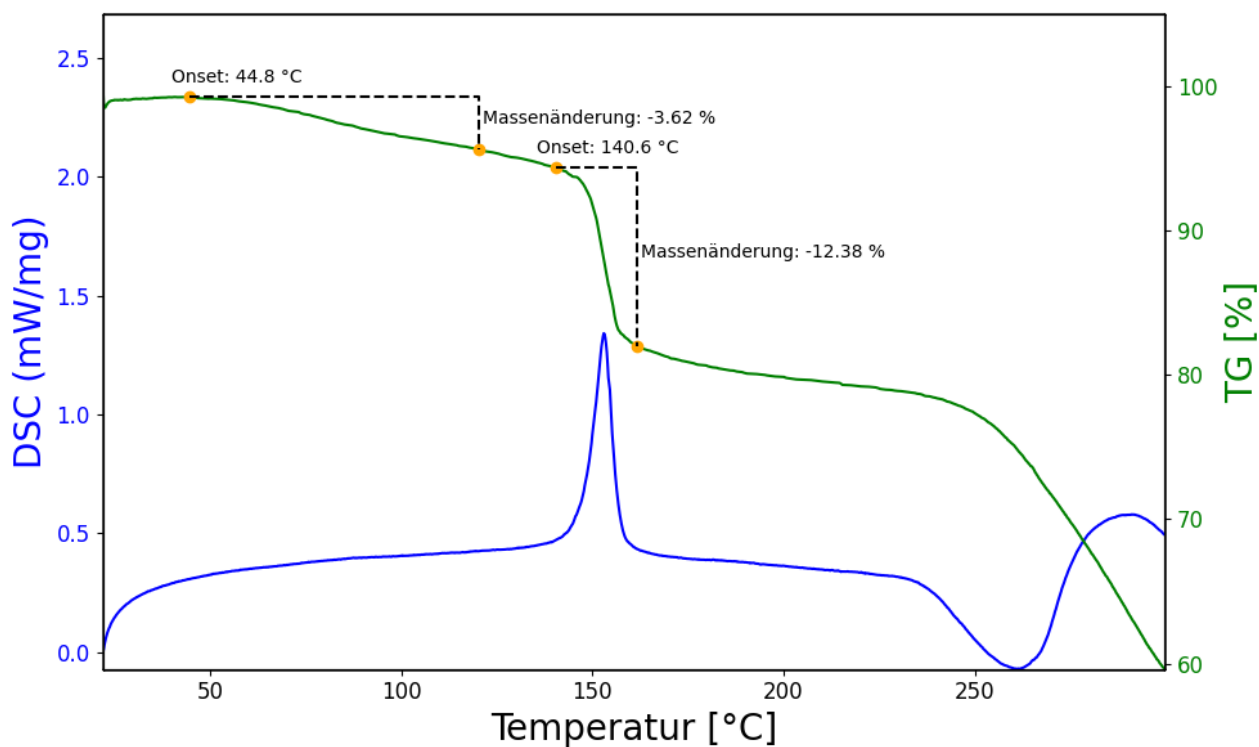
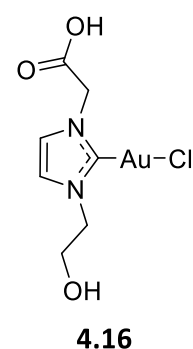


Abbildung 34: TGA/DSC von **4.15**

Es wurde versucht Komplex **4.16** thermolytisch aus **4.15** herzustellen. Trotz der vielversprechenden thermogravimetrischen Ergebnisse konnte **4.16** nicht sauber erhalten werden. NMR-Spektroskopische Daten zeigen, dass die thermische Esterspaltung erfolgreich verläuft, jedoch scheint unter den harschen Bedingungen der Pyrolyse ebenfalls eine Umsetzung zum homoleptischen Gold(I)-Bis-NHC-Komplex **5.5** zu erfolgen.



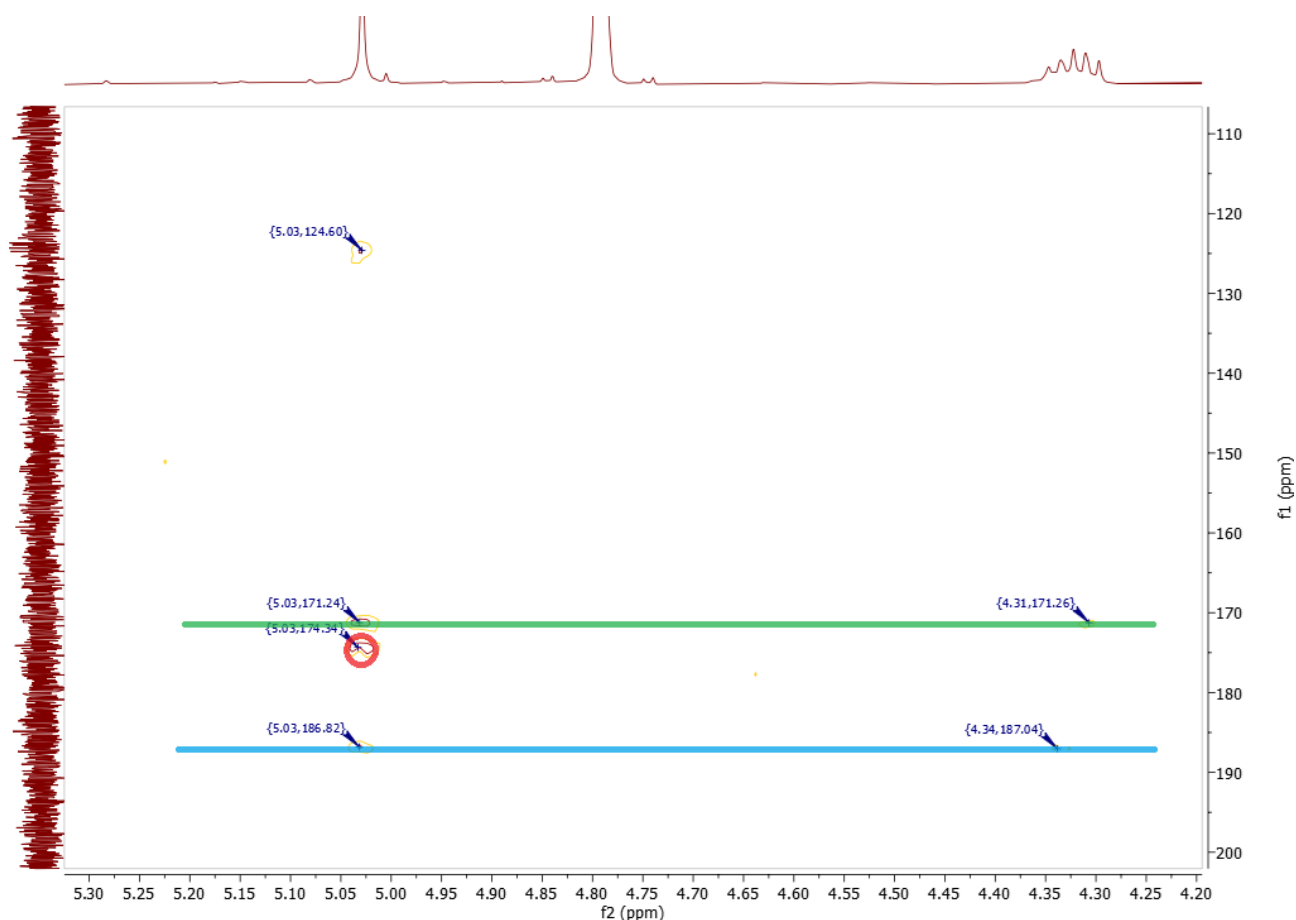
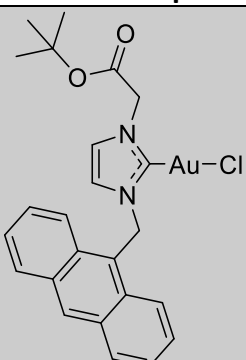
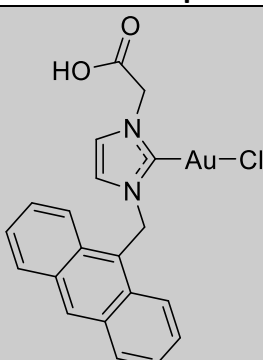
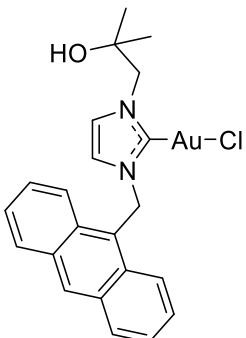
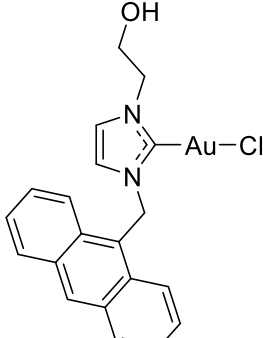


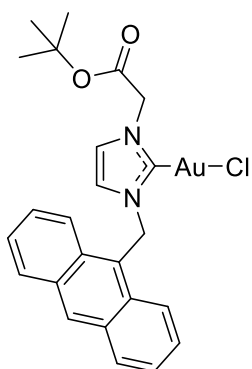
Abbildung 35: Auszug aus dem HMBC-Spektrum von **4.16**. Farblich markiert; grün : **4.16**, blau : **5.5**, rot : Beide Komplexe

Wird das ^1H - ^{13}C -HMBC-Spektrum der Reaktion betrachtet (**Abbildung 35**), kann beobachtet werden, dass die N-ständigen CH_2 -Gruppen der Acetyl- (5.03 ppm) und Ethanolgruppen (4.31 – 4.34 ppm) ein Kreuzsignal zu zwei verschiedenen carbenischen Kohlenstoffen aufweisen. Bei Betrachtung der Verschiebungen von 171.2 ppm und 187.0 ppm kann beobachtet werden, dass diese die typischen chemischen Verschiebungen für Gold(I)-Mono- und Bis-NHC-Komplexe aufweisen. Die Acetylgruppe zeigt zudem ein Kreuzsignal zum carbonylischen Kohlenstoff (174.3 ppm) und zur NCHCHN -Gruppe (124.6 ppm). Aufgrund von zu geringer Intensität des ^{13}C -Spektrums konnten die ^{13}C -Signale der Ethanolgruppe nicht beobachtet werden. **4.16** stellt den einzigen beobachteten Fall eines Gold(I)-Mono-Carbenkomplexes mit einer Acetylgruppe dar, bei welchem der carbonylische Kohlenstoff weiter tieffeldverschoben ist, als der carbenische Kohlenstoff.

Es wurde außerdem versucht **4.16** durch die Entschützung des *tert*-Butylesters mit Trifluoressigsäure zu erhalten, jedoch erfolglos.

Tabelle 15: Struktur und Ausbeute der Komplexe **4.17** – **4.20**

	Carbenkomplex	Ausbeute [%]		Carbenkomplex	Ausbeute [%]
4.17		-	4.18		-
4.19		79	4.20		51

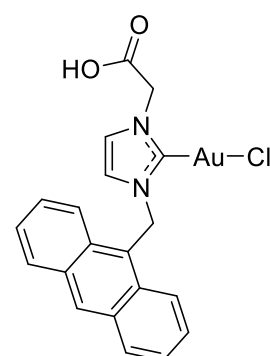


4.17

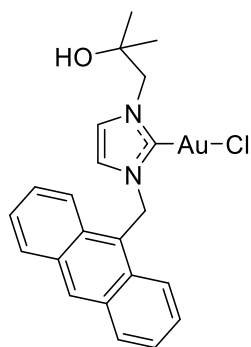
Es wurde versucht Komplex **4.17** nach der schwachen Basen Route aus **2.17** herzustellen, es konnte jedoch kein Produkt erhalten werden. Es besteht die Möglichkeit, dass **2.17** empfindlich gegenüber Kaliumcarbonat als Base ist. Es könnte zu einer basischen Spaltung des Esters kommen, womit **2.17** als Carbonsäure vorliegt, was eine Umsetzung zu **4.17** behindert.

Da mit **2.18** ein vergleichbares Imidazoliumsalz erhalten werden konnte, wurde versucht Carbenkomplex **4.18**

direkt aus **2.18** *via* der schwache-Basen-Route herzustellen. Die Reaktion verlief erfolglos. Es konnte kein **4.18** erhalten werden, was die Vermutung bestätigt, dass die nicht erfolgreichen Synthesen von **4.17** und **4.18** auf die Carbonsäuregruppe von **2.18** zurückzuführen ist. Diese ist einerseits leichter zu deprotonieren als das Proton in 2-Position des Imidazolringes und könnte andererseits ein Gold(I)-Acetat Salz bilden, was eine Bildung des Carbenkomplexes erschweren würde.



4.18



4.19

4.19 wurde nach der schwache-Basen-Route aus Imidazoliumsalz **2.16** hergestellt. NMR-Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. Es konnten keine massenspektrometrischen Daten zu **4.19** erhalten werden. Möglicherweise ist **4.19** mittels ESI nicht oder nur sehr schlecht ionisierbar. Der carbenische Kohlenstoff ist im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 171.5 ppm zu beobachten. Von **4.19** konnte keine Kristallstruktur erhalten werden.

Komplex **4.20** wurde mittels der Schwache-Basen-Route hergestellt. NMR- und HRMS-Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. Im ^{13}C -Spektrum ist der Carbenkohlenstoff bei 170.4 ppm zu beobachten. Es war möglich von **4.20** eine Kristallstruktur zu erhalten (**Abbildung 36**). Das Kristallsystem ist triklin, die Raumgruppe P-1. Eine Elementarzelle beinhaltet zwei Formeleinheiten **4.20** sowie ein Molekül Chloroform. Der C1-Au1 Abstand beträgt 1.981 Å, der Au1-Cl1 Abstand 2.287 Å. Der C21-Au2 Abstand beträgt 1.977 Å, der Au2-Cl2 Abstand 2.293 Å. Der C1-Au1-Cl1 Winkel beträgt 178.84 °, der C21-Au2-Cl2 Winkel

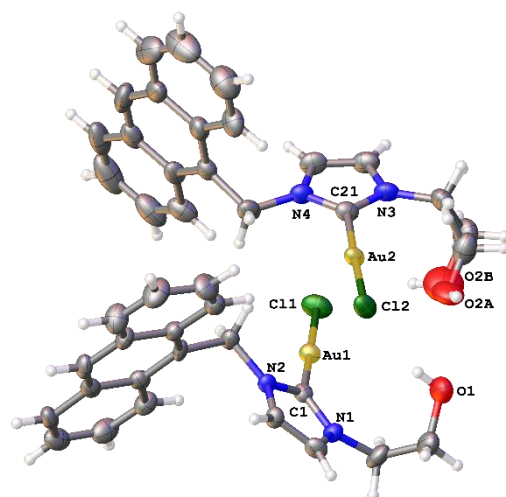
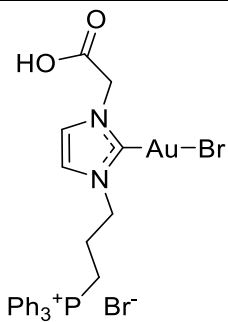
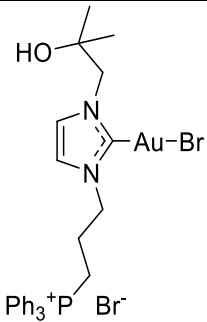
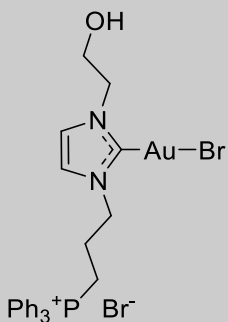
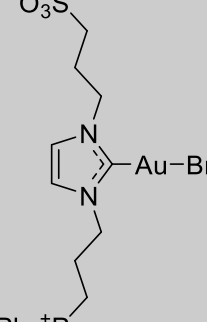
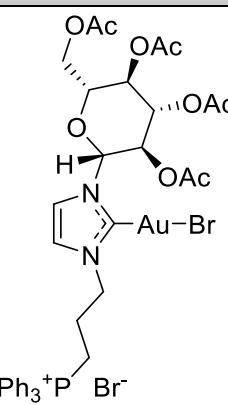


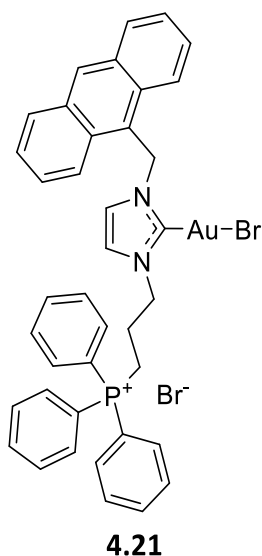
Abbildung 36: Molekülstruktur von **4.20** ohne CHCl_3 , Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt

177.65 °. Die beiden Moleküle haben einen Au1-Au2 Abstand von 3.408 Å, was auf eine aurophile Interaktion hindeutet. Der Ethylalkholsubstituent an Molekül 2 ist fehlgeordnet.

Tabelle 16: Strukturen und Ausbeuten der Komplexe **4.21** – **4.27**

	Carbenkomplex	Ausbeute [%]		Carbenkomplex	Ausbeute [%]
4.21		71	4.22		-

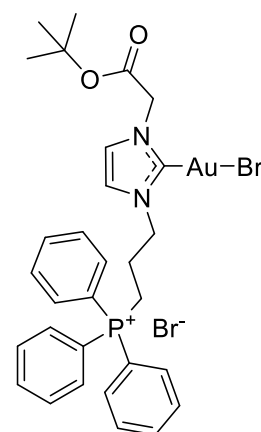
4.23		-	4.24		30
4.25		75	4.26		-
4.27		45			



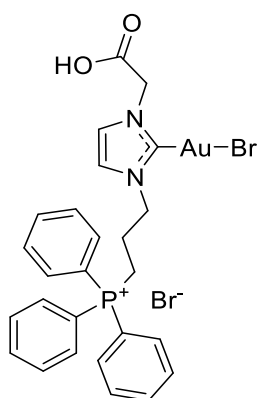
Komplex **4.21** wurde über die Transmetallierungsroute hergestellt, jedoch wurde der Silber(I)-Carbenkomplex nicht isoliert sondern direkt zum Produkt umgesetzt. Diese abgewandelte Route wurde verwendet, da sich der korrespondierende Silber(I)-Komplex als sehr instabil herausstellte und über die schwache-Basen-Route kein Produkt erhalten werden konnte. NMR- und HRMS-Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. Der carbenische Kohlenstoff ist im ^{13}C -Spektrum bei 174.1 ppm zu beobachten. Die Aufspaltungen und Kopplungskonstanten der ^{13}C -Signale sind mit anderen Triphenylphosphonium haltigen Verbindungen vergleichbar. Auffällig ist eine Verschiebung des ^{31}P -NMR-Signals bei 32.15 ppm. Diese Verschiebung passt eher zu der einer

Diphenylphosphanoxid Spezies, jedoch weisen weder das HRMS-Spektrum noch das ^1H -Spektrum auf den Verlust einer Phenylgruppe hin. Von **4.21** konnte keine Kristallstruktur erhalten werden.

Carbenkomplex **4.22** sollte aus Imidazoliumsalz **2.24** hergestellt werden. **4.22** konnte NMR-spektroskopisch beobachtet werden, jedoch entsteht neben dem Komplex **4.22** auch der homoleptische, entschützte Bis-NHC-Gold(I)-Komplex, sowie die entschützte Form **4.23**. Die Komponenten konnten nicht voneinander getrennt werden, sodass **4.22** nicht erfolgreich isoliert werden konnte. Ausschlaggebend für das Scheitern der Reaktion scheint, ähnlich zu **4.17**, die Carbonsäuregruppe beziehungsweise die Estergruppe des Liganden **2.24** zu sein. Diese scheint unter Bedingungen der Schwache-Basen-Route zu hydrolysieren, sodass der Ester gespalten wird und somit Komplex **4.22** nicht entstehen kann. Ein Ansatz *via* der Transmetallierungsroute konnte auf Grund der geringen Ausbeute von **2.24** nicht durchgeführt werden.



4.22



4.23

4.23 sollte als Alternative zu **4.22** aus Imidazoliumsalz **2.25** hergestellt werden. Der Komplex konnte NMR-spektroskopisch beobachtet werden, war jedoch stark verunreinigt. Es konnte keine geeignete Reinigungsmethode gefunden werden. Eine Identifikation der Verunreinigungen war nicht möglich. Der carbenische Kohlenstoff kann im ^1H - ^{13}C -HMBC-Spektrum bei 174.6 ppm beobachtet werden, jedoch sind weitere Signale zu beobachten, welche möglicherweise einem carbenischen Kohlenstoff zugeordnet werden könnten.

4.24 wurde über die schwache-Basen-Route hergestellt. NMR- und HRMS-Daten stimmen mit den Erwartungen überein. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist der Carbenkohlenstoff bei 172.5 ppm zu beobachten. Die ^{13}C - ^{31}P -Kopplungen sind vergleichbar mit anderen Propyl-TPP haltigen Komplexen. Das Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum ist bei 23.96 ppm zu beobachten. Von **4.24** konnte eine Kristallstruktur erhalten werden (**Abbildung 37**). Das Kristallsystem ist monoklin, die Raumgruppe ist $P2_1/n$. Der C1-Au1 Abstand beträgt 2.012 Å, der Au1-Br1 Abstand 2.3963 Å. Der C1-Au1-Br1 Winkel beträgt 177.97°. In der Kristallstruktur ist ein Äquivalent Acetonitril enthalten.

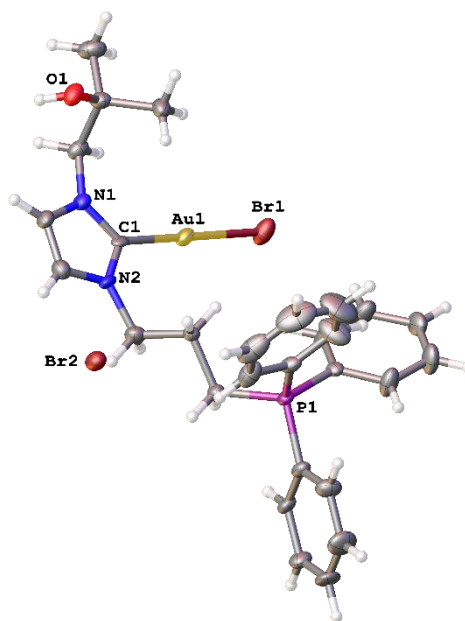
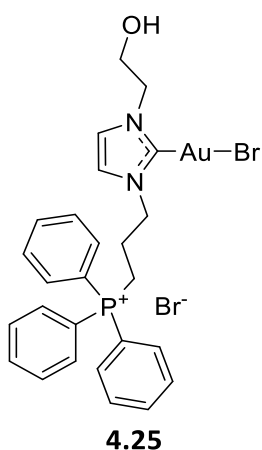
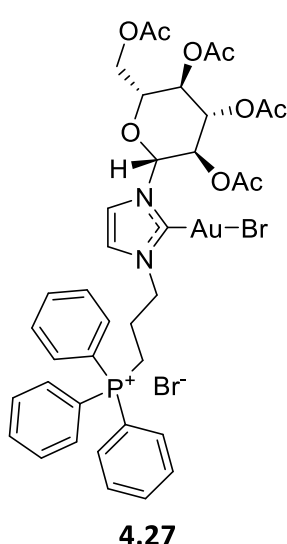
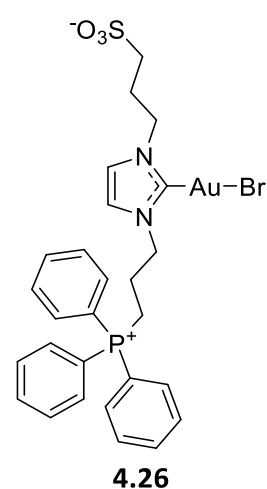


Abbildung 37: Molekülstruktur von **4.24** ohne Acetonitril, Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt



Der Carbenkomplex **4.25** wurde über die schwache-Basen-Route aus **2.27** hergestellt. NMR- und HRMS-Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist ein Signal bei 23.96 ppm zu beobachten. Im ^{13}C -Spektrum ist der Carbenkohlenstoff bei 171.5 ppm zu beobachten. Die Hydroxygruppe ist im ^1H -Spektrum bei 5.05 ppm als Triplett mit einer Kopplungskonstante von 5.3 Hz zu beobachten. Damit ist das Signal um etwa 0.1 ppm im Vergleich zum Imidazoliumsalz **2.27** tieffeldverschoben. Von **4.25** konnte keine Kristallstruktur erhalten werden.

Komplex **4.26** sollte aus Imidazoliumsalz **2.29** hergestellt werden, konnte aber über die schwache-Basen-Route nicht erhalten werden. Ein Grund dafür könnte die schlechte Löslichkeit von **2.27** in Aceton sein. Alle TPP-haltigen Imidazoliumsalze lösen sich nur schlecht in Aceton, Imidazoliumsalz **2.28**, wahrscheinlich auf Grund seiner zwitterionischen Eigenschaften, gar nicht. Eine Möglichkeit Komplex **4.26** zu erhalten wäre die Transmetallierungsroute, welche auch in polaren Lösungsmitteln wie Wasser durchgeführt werden kann. Es besteht jedoch die Möglichkeit, dass solche Reaktionen überwiegend zum homoleptischen Bis-NHC-Gold(I)-Komplex **5.7** führen würden.



Der Komplex **4.27** wurde über die schwache-Basen-Route aus **2.29** hergestellt. Die Ausbeute war mit 12 mg (45 %) sehr gering, sodass keine aussagekräftigen ^{13}C -NMR-Spektren erhalten werden konnten. Im ^{31}P -Spektrum sind vier Signale bei 29.37, 28.29, 28.16 und 27.93 ppm zu erkennen. Diese lassen sich wahrscheinlich dem Komplex **4.27**, dem Imidazoliumsalz **2.29** sowie deren Diphenylphosphanoxid Analoga zuordnen. Mittels des ^1H - ^{13}C -HMBC-Spektrums lässt sich ein schwaches Kreuzsignal bei 174.7 ppm beobachten, welches einem carbenischen Kohlenstoff zugeordnet werden könnte. HRMS-Daten bestätigen, dass der Komplex entstanden ist. Es konnte keine Kristallstruktur von **4.27** erhalten werden.

Zusammenfassung Gold(I)-Mono-Carbenkomplexe

Es konnten 21 der geplanten 28 Gold(I)-Mono-Carbenkomplexe nachgewiesen und charakterisiert werden. Dabei waren zwei Komplexe (**4.16** & **4.23**) nicht verunreinigungsfrei herstellbar. Es konnten weiterhin Kristallstrukturen zu sieben der hergestellten Komplexe erhalten werden.

Tabelle 17: Zusammenfassung der Gold(I)-Mono-Carbenkomplexe

	Ausbeute [%]	$\delta^{13}\text{C}$ Carben [ppm]	Bindungslänge C-Au [Å]	C-Au-X Winkel [°]
4.1	99	171.4	*	*
4.2	Transmetallierung: 36 schwache-Basen-Route: 27	173.1	-	-
4.3	38	169.7	-	-
4.5	92	172.4	1.986	176.84
4.6	Cl: 45 Br: 58	Cl: 173.8 Br: 177.4	1.980	176.40
4.7	78	170.8	1.985	176.41
4.8	76	DMSO- d_6 : 169.4 CDCl_3 : 174.1	1.991	177.94
4.9	60	174.8	2.000	178.32
4.10	47	176.2 (α) 175.7 (β)	-	-
4.11	7	172.5	-	-
4.12	95	174.7	-	-
4.13	8	172.1	-	-
4.14	44	173.1	-	-
4.15	52	171.9	-	-
4.16	-	171.2	-	-
4.19	79	171.5	-	-
4.20	51	170.2	1.981 & 1.997	178.84 & 177.65
4.21	71	174.1	-	-
4.23	-	174.6	-	-

4.24	30	172.5	2.012	177.97
4.25	75	171.5	-	-
4.27	45	174.7	-	-

**Die Kristallstruktur ist bereits bekannt^[73].*

Die höchste Ausbeute ließ sich bei Komplex **4.1** mit 99 % erzielen. Die niedrigste Ausbeute lag mit 7 % bei Komplex **4.11**. Allgemein lässt sich sagen, dass die Ausbeuten über das gesamte Spektrum der möglichen Ausbeuten verteilt sind und sich kein klares Muster erkennen lässt. Der Erfolg der Synthesen ist maßgeblich abhängig von sowohl der Qualität der verwendeten Imidazoliumsalze, als auch von deren *N*-Substituenten. So ließen sich alle Komplexe mit MestiyI-Substituenten in akzeptablen bis guten Ausbeuten synthetisieren (**4.5**, **4.6**, **4.8**, **4.9**). *N*-Methyl-substituierte (**4.1** – **4.3**) Imidazoliumsalze ließen sich oft nur über Transmetallierungsreaktionen umsetzen, was darauf hindeutet, dass eine *N*-Methyl-Gruppe unter den Bedingungen der Schwache-Basen-Route zu Problemen führen kann. Symmetrisch funktionalisierte Imidazoliumsalze ließen sich im Allgemeinen gut zu Carbenkomplexen umsetzen (**4.11** – **4.13**), weisen jedoch teilweise sehr niedrige Ausbeuten auf. Dies lässt sich wahrscheinlich auf nicht ausgereifte Aufarbeitungsmethoden zurückführen. Thermolytische Esterspaltungen (**4.7**, **4.14** & **4.16**) führten teilweise zu den gewünschten Verbindungen, sind jedoch anfällig für die Bildung von homoleptischen Gold(I)-Bis-Carbenkomplexen. Eine Optimierung der Versuchsdurchführung könnte hier zu Verbesserung der Ausbeuten führen. 9-Methylantracen- und Propyl-Triphenylphosphonium substituierte Imidazoliumsalze ließen sich mit sehr unterschiedlichem Erfolg umsetzen. Ausschlaggebend für den Erfolg der Reaktion waren dabei sowohl die Qualität des zu Grunde liegenden Imidazoliumsalzes, als auch dessen *N*-Substituierung. So zeigten Carboxygruppen die meisten Probleme auf (**4.17**, **4.18**, **4.22**, **4.23**). Da bei den Synthesen dieser Komplexe oft auch die Imidazoliumsalze von minderer Qualität waren, lässt sich nicht ausschließen, dass dies der Grund für das Scheitern der Reaktionen war.

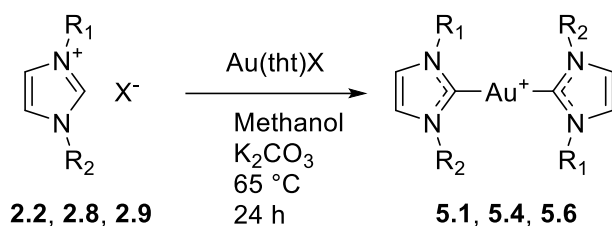
Die Spanne der chemischen Verschiebungen der carbenischen Kohlenstoffe reicht von 169.4 ppm (**4.8** in DMSO-*d*₆) bis 174.8 ppm (**4.9** in CDCl₃). Dabei lässt sich keine Korrelation zu den verwendeten Gold(I)-Tetrahydrothiophen-Halogeniden erkennen. Ein Vergleich zwischen Chlorid- und Bromid-Komplex liegt ausschließlich bei **4.6** vor, bei welchem eine stärkere Tieffeldverschiebung der Bromid-Variante (177.4 ppm im Vergleich zu 173.8 ppm bei Chlorid) zu beobachten ist. Jedoch konnten auch Bromid-Komplexe bei geringeren chemischen Verschiebungen beobachtet werden (vgl. **4.8** in DMSO-*d*₆: 169.4 ppm).

Werden die erhaltenen Kristallstrukturen betrachtet, lässt sich beobachten, dass der Gold-Kohlenstoffabstand im Bereich von 1.980 Å (**4.6**) bis 2.012 Å (**4.24**) liegt, was für derartige Komplexe zu erwarten ist. Der Kohlenstoff-Gold-Halogenid-Winkel liegt im Bereich von 176.40 ° (**4.6**) bis 178.84 ° (**4.20**). Diese annähernd lineare Koordinationsgeometrie ist für Gold(I)-Komplexe zu erwarten.

2.5 Gold(I)-Bis-NHC-Komplexe

2.5.1 Homoleptische Bis-Carbenkomplexe

Bei Lösungsmittelversuchen bei der Synthese von **4.2** wurde, anstelle von Aceton, Methanol als Lösungsmittel für die schwache-Basen-Route verwendet (**Schema 13**). Dabei zeigte sich anschließend, dass sich statt des gewünschten Gold(I)-Mono-Carbenkomplexes ein Gold(I)-Bis-Carbenkomplex gebildet hatte. Die Synthese von Bis-Carbenkomplexen in Methanol ist grundsätzlich literaturbekannt^[113]. Das Phänomen wurde weiter mit anderen Imidazoliumsalzen untersucht.



Schema 13: Synthese von homoleptischen Gold(I)-Bis-Carbenkomplexen

Tabelle 18: Struktur und Ausbeuten der Komplexe **5.1** – **5.7**

	Carbenkomplex	Ausbeute [%]		Carbenkomplex	Ausbeute [%]
5.1		84	5.2		98
5.3		50	5.4		86

5.5		32	5.6		89
5.7		13			

5.1 war der erste so synthetisierte Komplex. In den NMR-Spektren konnte beobachtet werden, dass die *tert*-Butylschutzgruppe des Esters nicht mehr vorhanden war.

Ein Vergleich zum Mono-Carbenkomplex zeigt, dass der Carbenkohlenstoff eine Tieffeldverschiebung von 173.1 ppm zu 185.3 ppm erfährt. Dies ist typisch für Gold(I)-Bis-Carbenkomplexe und stimmt mit der Literatur überein^[114].

Weiterhin konnte die Bildung eines Bis-Carbenkomplexes, sowie die Entschützung der Carbonsäuregruppen mittels HRMS und Röntgen Einkristalldiffraktometrie bestätigt werden.

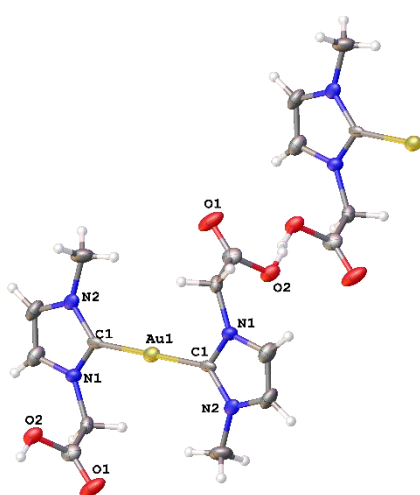


Abbildung 38: Molekülstruktur von **5.1**, Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt

Die Kristallstruktur (**Abbildung 38**) zeigt eindeutig die Bindungsverhältnisse und belegt, dass es sich bei **5.1** um einen homoleptischen Gold(I)-Bis-Carbenkomplex handelt. Dabei weist die Struktur ein Inversionszentrum am Gold (Au1) auf. Der Abstand zwischen Gold und Carbenkohlenstoff beträgt 2.023 Å. Die Verbindung liegt als Zwitterion vor, was das Fehlen eines Gegenions zeigt. Dabei teilen sich je zwei Moleküle ein Proton der Carbonsäure (O2).

Die Synthese ließ sich zuverlässig wiederholen.

Da **5.1** als Zwitterion vorliegt, wurde untersucht ob es möglich ist, die Verbindung ins Hydrochlorid zu überführen. Das wasserlösliche **5.1**, wurde in Wasser gelöst und mit 1 M HCl versetzt. Das Hydrochlorid fiel umgehend aus und konnte mittels Filtration isoliert werden.

Weiterhin sollte untersucht werden, ob mittels der Methanolvariante der schwache-Basen-Route ein bestehender Gold(I)-NHC-Komplex in einen Bis-NHC-Komplex umgesetzt werden kann. Da **4.2** keine gute Ausbeute vorweist und unter Standardbedingungen nicht aufbewahrbar ist, wurde der korrespondierende *N*-Mesityl-haltige Komplex **4.6** für diesen Versuch gewählt. **4.6** wurde in Methanol gelöst und mit einem Äquivalent **2.7** versetzt. Nach Ablauf und Aufarbeitung der Reaktion konnte beobachtet werden, dass dies ebenfalls den gewünschten Gold(I)-Bis-Carbenkomplex **5.2** lieferte. Ähnlich wie bei **5.1** konnte eine vollständige Entschüt-

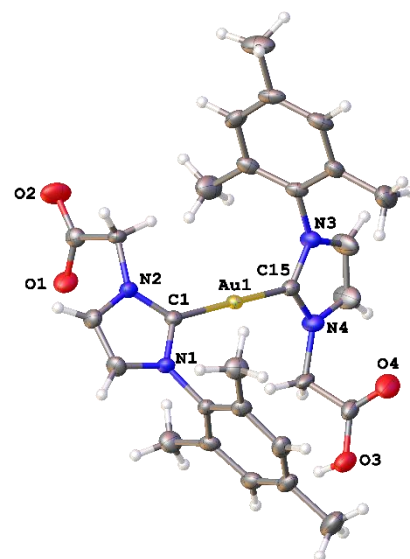


Abbildung 39: Molekülstruktur von **5.2**, Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt

zung der Carbonsäuren beobachtet werden. Im ^{13}C -Spektrum konnte der carbenische Kohlenstoff bei 184.0 ppm beobachtet werden. Der Kohlenstoff der CH_2 -Gruppe konnte weder im ^{13}C -Spektrum noch in korrespondierenden ^1H - ^{13}C -2D Spektren beobachtet werden. **5.2** liegt genau wie **5.1** als Zwitterion vor. Die erhaltene Kristallstruktur (**Abbildung 39**) weist jedoch kein Inversionszentrum auf, was wahrscheinlich auf die Sterik der Mesityl-Gruppen zurückzuführen ist. Der C1-Au1-C15 Winkel beträgt 174.78° und weicht damit etwas vom idealen 180° Winkel ab. Der C1-Au1 Abstand beträgt 2.019 Å, der Au1-C15 Abstand 2.007 Å. Anders als bei **5.1** liegt kein verbrückendes Proton an einer Carbonsäure vor. Die C-O Abstände von O1 und O2 betragen 1.253 Å und 1.241 Å. Damit sind die Bindungen eindeutig delokalisiert. Die C-O Abstände von O3 und O4 betragen 1.310 Å und 1.206 Å. Dies zeigt, dass es sich bei O3 um eine Einfachbindung und bei O4 um eine Doppelbindung handelt. Die Imidazol-Ringe stehen in einem Winkel von 38.2° zueinander.

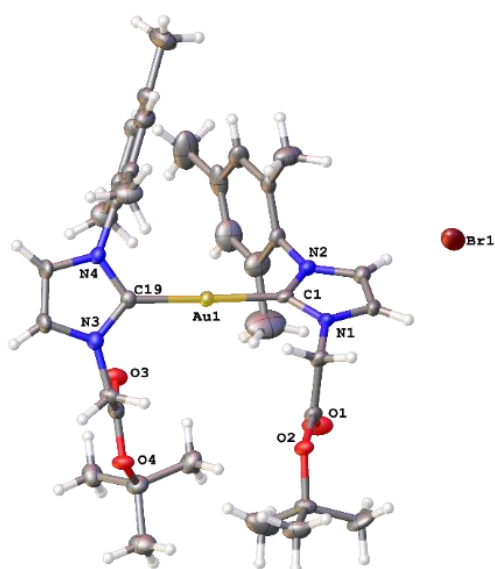


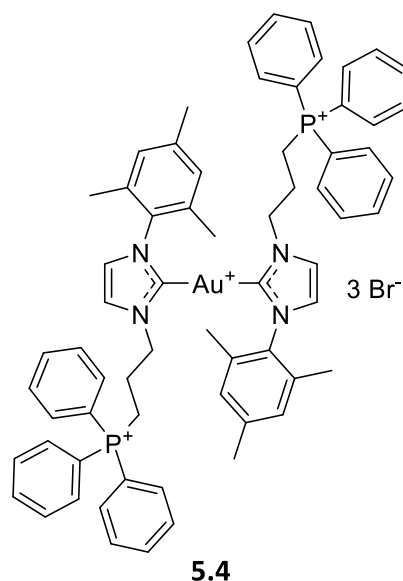
Abbildung 40: Molekülstruktur von **5.3**, Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt

Weiterhin kann bei der Synthese von **4.6** ein weiterer homoleptischer Bis-Carbenkomplex **5.3** beobachtet werden. Anders als bei **5.2** sind bei **5.3** die *tert*-Butyl-Schutzgruppen noch vorhanden. **5.3** fällt bei der normalen Synthese nach der schwache-Basen-Route in Aceton als Nebenprodukt an und kann bei der säulenchromatographischen Reinigung isoliert werden. Es liegt nahe, dass **5.3** bei einer zu langen Reaktionszeit als Nebenprodukt anfällt. Es ist bekannt, dass unter den Bedingungen der schwache-Basen-Route auch auf diesem Weg Bis-Carbenkomplexe entstehen können^[114].

NMR- und HRMS-Daten stimmen mit den Erwartungen überein. Ein Vergleich mit **4.6** weist eindeutige Unterschiede im ¹H-Spektrum auf. Besonders das Proton in 4-Position des Imidazol-Rings erfährt eine Tieffeldverschiebung von 0.78 ppm. Im ¹³C-Spektrum ist der carbenische Kohlenstoff bei 185.7 ppm zu beobachten, was im normalen Bereich von Gold(I)-Bis-Carbenkomplexen liegt. Es war möglich von **5.3** eine Kristallstruktur zu erhalten (**Abbildung 40**). Ähnlich wie bei **5.2** liegt kein Inversionszentrum vor. Auffällig ist jedoch, dass die Orientierungen der Imidazol-Ringe im Vergleich zu **5.2** umgekehrt vorliegt. Beide Mesityl/Ester-Reste liegen bei **5.3** je auf der gleichen Seite. Es liegen keine beobachtbaren Wechselwirkungen zwischen den Mesitylringen vor. Der C1-Au1-C19 Winkel beträgt 178.4 °. Der C1-Au1 Abstand beträgt 2.007 Å, der C19-Au1 Abstand 2.010 Å. Die Imidazol-Ringe stehen in einem Winkel von 51.0 ° zueinander. Der Winkel ist damit größer als der von **5.2**.

Es wurde über diesen Weg **5.4** als weiterer homoleptischer Gold(I)-Bis-Carbenkomplex hergestellt. NMR- und HRMS-Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. Die Reaktion zeigt sich als empfindlich für Wasser und wurde daher mit Natriumsulfat als Trockenmittel durchgeführt. Es kann angenommen werden, dass die Synthese unter inerten Bedingungen ebenfalls erfolgreich verlaufen würde.

Im ³¹P-NMR-Spektrum ist das Signal bei 25.29 ppm zu beobachten, weiterhin ist ein zusätzliches Signal bei 30.08 ppm zu beobachten, welches auf geringe Mengen der Diphenylphosphanoxid Spezies



schließen lässt. Um dies zu vermeiden, könnte die Reaktion unter inerten Bedingungen durchgeführt werden. Der carbenische Kohlenstoff ist im ^{13}C -Spektrum bei 183.4 ppm zu beobachten. Aufspaltungen der Signale und Kopplungskonstanten der ^{13}C - ^{31}P -Kopplungen stimmen mit zuvor beobachteten Verbindungen überein.

Im HRMS-Spektrum (**Abbildung 41**) von **5.4** sind keine Diphenylphosphanoxid Spezies zu erkennen. Da **5.4** als Triktion vorliegt beträgt m/z 391.8191. Dies stimmt mit der berechneten m/z überein. Es können verschiedene Fragmente beobachtet werden: 245.1241 (**2.8**), 303.1243 (PrPPh_3^+), 489.2367 (**2.8** – H^+). Alle weiteren Signale konnten nicht identifiziert werden.

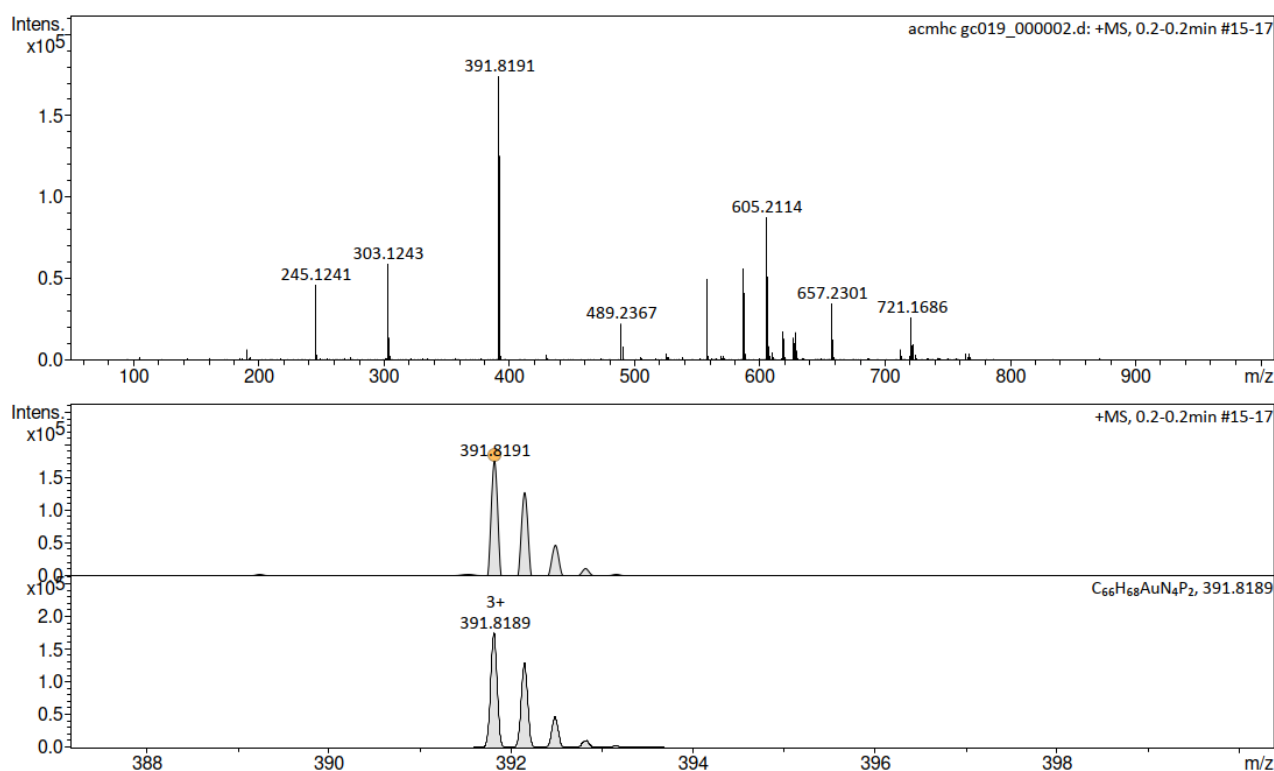


Abbildung 41: HRMS-Spektrum von **5.4**

Es konnte eine Kristallstruktur von **5.4** erhalten werden (**Abbildung 42**). Diese weist keine Diphenylphosphanoxid Spezies auf. Die Kristallstruktur verfügt über ein Inversionszentrum am Gold (Au1). Die Bindungslänge Au1-C1 beträgt 2.007 Å. Es zeigte sich, dass bei der Kristallstruktur von **5.4** in der Kristallpackung Kanäle vorliegen, in welchen sich die Bromide der Substanz delokalisiert aufhalten.

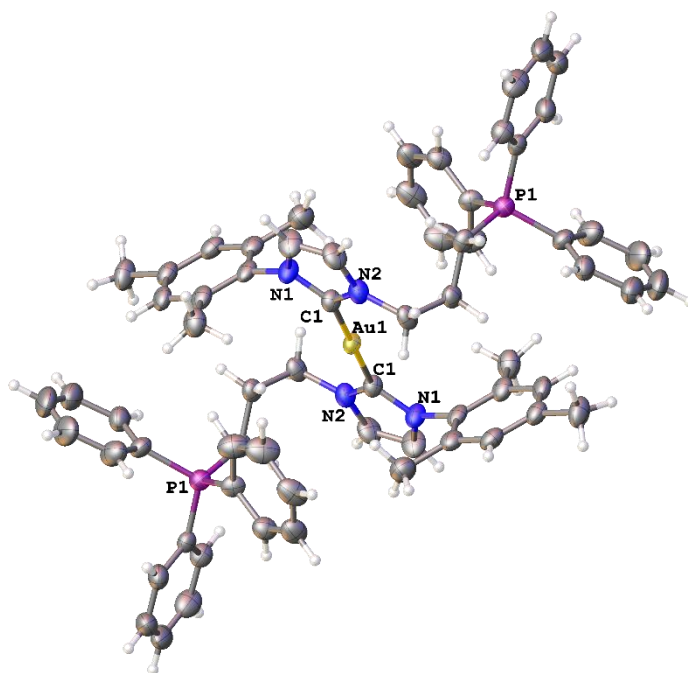


Abbildung 42: Molekülstruktur von **5.4** ohne Anionen, Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt

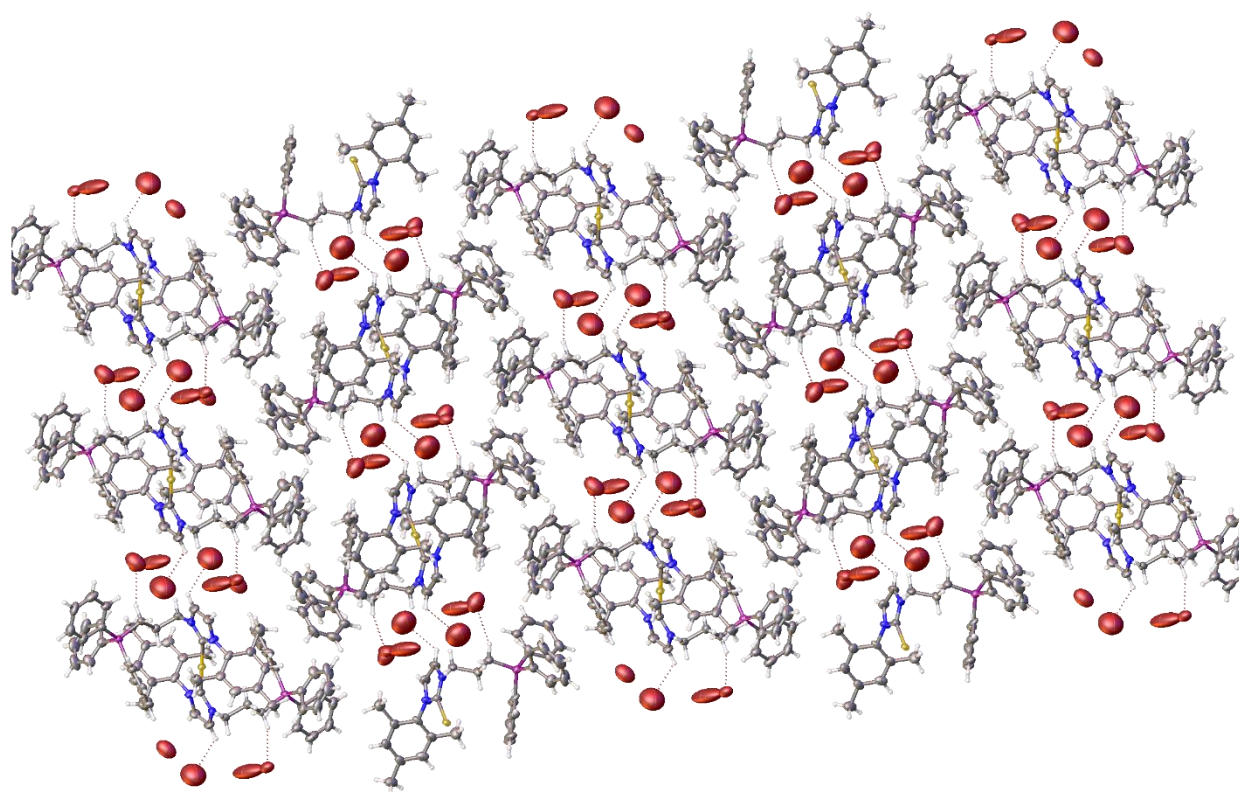
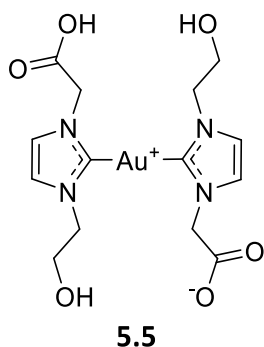


Abbildung 43: Kristallpackung von **5.4** mit delokalisierten Anionen, Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt

Wird die Kristallpackung (**Abbildung 43**) betrachtet, sind die Anionen des Komplexes delokalisiert verteilt und gehen an verschiedenen Stellen Wasserstoffbrückenbindungen ein. Eine exakte Aufteilung der Anionen konnte nicht festgestellt werden.



Der Komplex **5.5** wurde aus Imidazoliumsalz **2.16** hergestellt. NMR- und HRMS-Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren bestätigen die vollständige Entschützung beider Carboxygruppen. Im ^1H -NMR-Spektrum sind keine Signale der Hydroxy- oder Carbonsäuregruppen zu beobachten, was auf das verwendete deuterierte Lösungsmittel, Deuteriumoxid, zurückzuführen ist. Der carbenische Kohlenstoff lässt sich im ^{13}C -Spektrum bei 186.3 ppm beobachten. Im HRMS-Spektrum ist **5.5** sowohl als

Natrium, als auch als Di-Natrium Salz zu beobachten. Komplex **5.5** ist vollständig wasserlöslich. Es konnte keine Kristallstruktur von **5.5** erhalten werden.

Komplex **5.6** wurde aus Imidazoliumsalz **2.9** hergestellt. NMR- und HRMS-Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. Der carbenische Kohlenstoff lässt sich im ^{13}C -Spektrum bei 184.8 ppm beobachten. Ein Signal der Hydroxygruppe ist im ^1H -Spektrum nicht eindeutig zu identifizieren, ein breites Singulett bei 4.75 ppm könnte der Hydroxygruppe entsprechen. Es ist keine Kopplung der Ethylkette zu einer Hydroxygruppe zu beobachten. Dies ist jedoch bei dem verwendeten Lösungsmittel CDCl_3 , nicht unüblich. Von **5.6** konnte eine Kristallstruktur erhalten werden (**Abbildung 44**). Das Kristallsystem ist triklin, die Raumgruppe ist P-1. Der C1-Au1-C15 Winkel beträgt 178.9° . Der C1-Au1 Abstand beträgt 2.011 Å, der C15-Au1 Abstand 2.012 Å. Die beiden Imidazolringe stehen in einem Winkel von 25.779° zueinander.

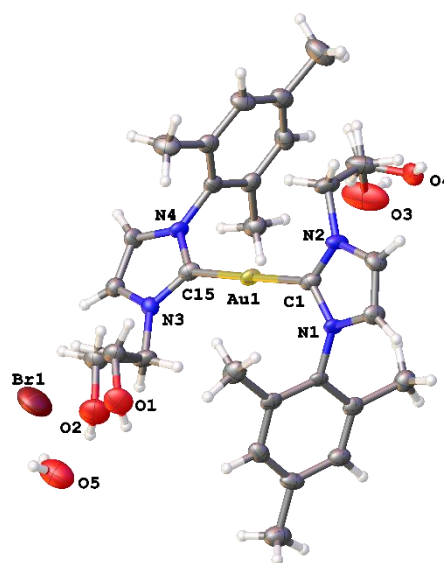


Abbildung 44: Molekülstruktur von **5.6**, Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt

Beide Ethylalkoholketten sind fehlgeordnet. Dies weist auf eine gewisse Flexibilität der Ketten hin.

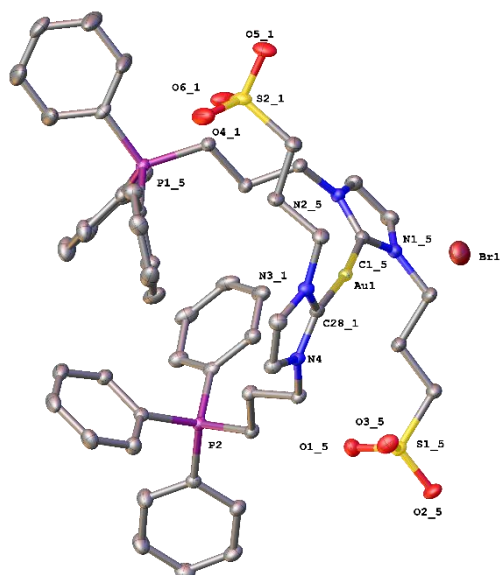
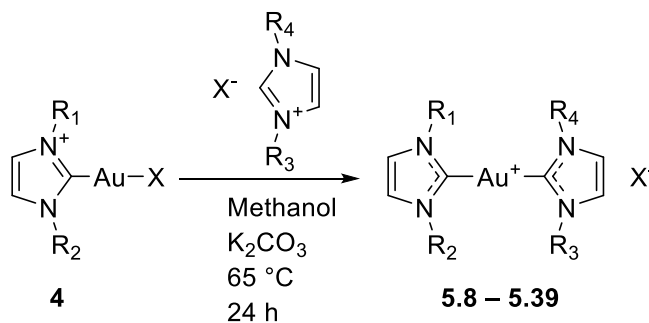


Abbildung 45: Molekülstruktur von **5.7**, aus Gründen der Übersicht ohne Protonen und kristallisierte Lösungsmittel, Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt

5.7 wurde als Nebenprodukt bei der Synthese von **5.38** hergestellt. Durch Zugabe von Aceton zu der Reaktionsmischung von **5.38** in Ethanol konnte **5.7** als kristallines Pulver ausgefällt werden. NMR- und HRMS-Daten bestätigen, dass es sich bei **5.7** um den homoleptischen Bis-Carbenkomplex handelt. Der carbenische Kohlenstoff ist im ^{13}C -Spektrum bei 184.7 ppm zu beobachten. Aufspaltungen und Kopplungskonstanten der ^{13}C - ^{31}P -Kopplungen stimmen mit zuvor beobachteten Verbindungen überein. Das Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum ist bei 24.75 ppm zu beobachten. Von **5.7** konnte eine Kristallstruktur erhalten werden (**Abbildung 45**). Das Kristallsystem ist triklin, die Raumgruppe ist P-1. Der C1_5-Au1-C28_1 Winkel beträgt 171.414°. Der Au1-C1_5 Abstand beträgt 2.028 Å, der Au1-C28_1 Abstand beträgt 2.029 Å. Die beiden Imidazolringe stehen in einem Winkel von 56.043° zueinander. Auffällig ist die Ausrichtung der vier Propylketten des Komplexes. So sind sie alle auf derselben „Seite“ der Imidazolringe zu beobachten. Die beiden TPP-Gruppen nähern sich dabei einander an. Die minimale Distanz zweier Kohlenstoffatome, zwei verschiedener Ringe, beträgt 3.433 Å. Dies lässt auf eine schwache π - π -Wechselwirkung der Phenylringe schließen. Weiterhin orientieren sich die SO_3 -Gruppen an den TPP-Gruppen, was auf entfernte ionische Interaktionen hindeutet. Der Abstand P1_5-O6_1 beträgt 3.974 Å, der Abstand P2-O3_5 4.142 Å. Allgemein ist der Komplex mit einem C-Au-C Bindungswinkel von 171.414°, im Vergleich zu anderen hier beschriebenen Gold(I)-Bis-NHC-Komplexen, stark gewinkelt. Der Kristall enthält ein Molekül Methanol, sowie Molekül Wasser.

2.5.2 Heteroleptische Bis-Carbenkomplexe

Da sich gezeigt hatte, dass Gold(I)-Bis-Carbenkomplexe nicht nur direkt aus einem Imidazoliumsalz und einer Gold-Verbindung, sondern auch aus einem Gold(I)-Mono-Carbenkomplex und einem Imidazoliumsalz hergestellt werden können, wurden Versuche mit heteroleptischen Bis-Carbenkomplexen durchgeführt (**Schema 14**).



Schema 14: Schematische Synthese von heteroleptischen Gold(I)-Bis-Carbenkomplexen

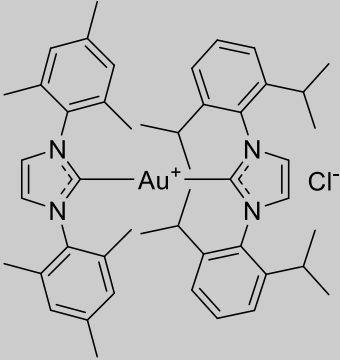
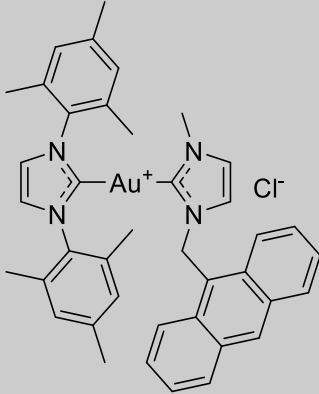
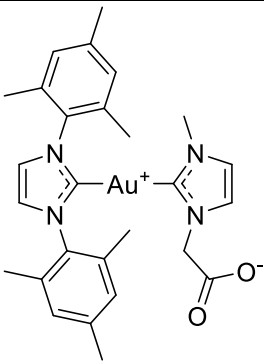
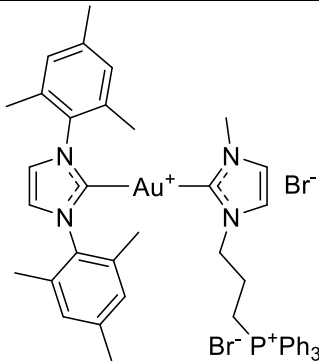
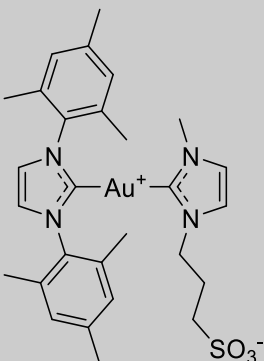
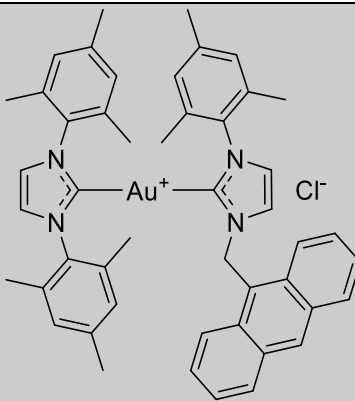
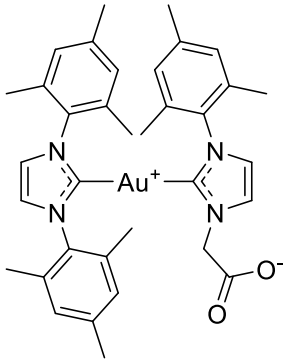
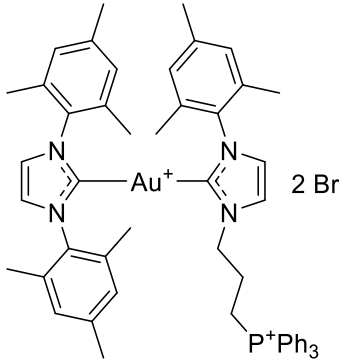
Die Versuche liefen erfolgreich und es konnte eine Bibliothek an Gold(I)-Bis-Carbenkomplexen aufgebaut werden. Es sind bereits einige Syntheserouten zur Herstellung von heteroleptischen Gold(I)-Bis-Carbenkomplexen bekannt, jedoch verlaufen diese oft über eine Hydroxy- oder Acetonylzwischenstufe^{[74],[114],[115]}. Die Methanol-Route bietet eine simple Alternative dazu.

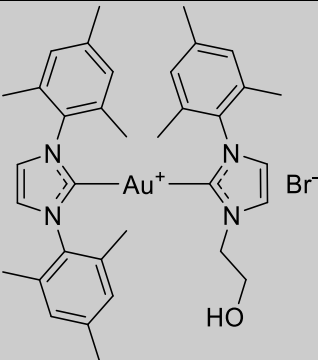
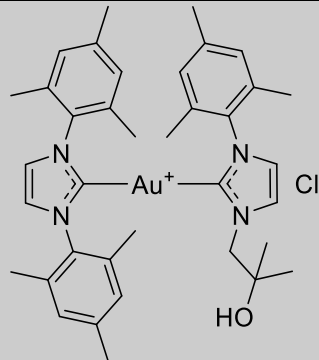
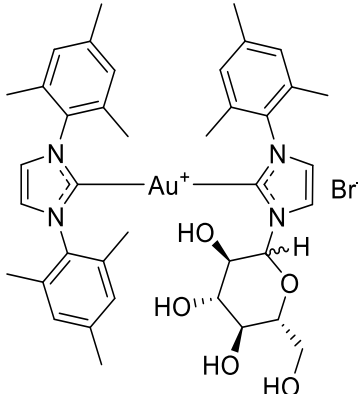
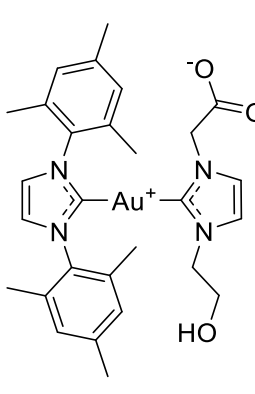
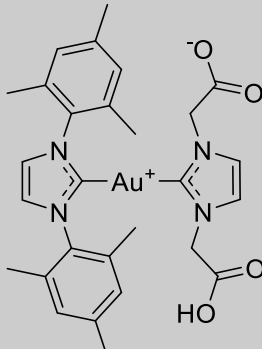
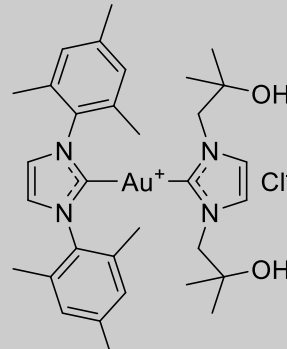
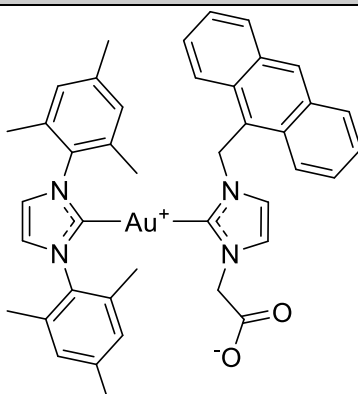
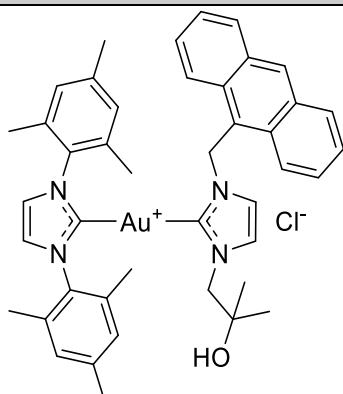
Es wurde eine Bibliothek aus 32 heteroleptischen Gold(I)-Bis-Carbenkomplexen hergestellt.

Heteroleptische Bis-Carbenkomplexe mit einem IMes-NHC

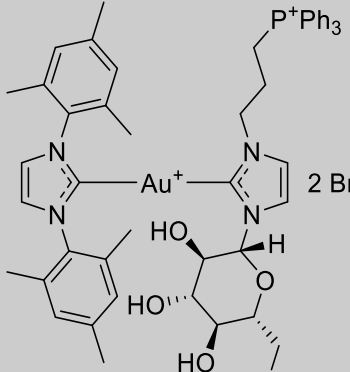
Es wurde für jeden hergestellten Mono-Carbenkomplex ein korrespondierender IMes-Bis-Carbenkomplex hergestellt. Da im Zuge der Bis-Carbensynthese Ester gespalten werden, wurden keine Bis-Carbenkomplexe mit Estern erhalten sondern immer die korrespondierenden Carbonsäuren. Die hergestellten Komplexe mit ihren Ausbeuten werden in **Tabelle 19** dargestellt.

Tabelle 19: Strukturen und Ausbeuten der IMes-haltigen Bis-Carbenkomplexe

	Carbenkomplex	Aus- beute [%]		Carbenkomplex	Aus- beute [%]
5.8		38	5.9		89
5.10		17	5.11		77
5.12		88	5.13		85
5.14		62	5.15		27

5.16		53	5.17		84
5.18		96	5.19		58
5.20		99	5.21		88
5.22		88	5.23		75

5.24		70	5.25		96
5.26		6	5.27		96
5.28		55	5.29		81
5.30		50	5.31		96

5.32		-			
------	---	---	--	--	--

Für die Überprüfung des Konzepts der Synthese von heteroleptische Bis-Carbenkomplexen wurden für Carbenkomplex **5.8** die gängigen Imidazoliumsalze **IMes** und **IPr** gewählt. Der Bis-Carbenkomplex wurde ausgehend von **IMes-AuCl** über die Methanol-Variante der schwache-Basen-Route hergestellt. Das Entstehen des Produktes konnte mittels NMR-Spektroskopie und HRMS bestätigt werden. Die beiden Carbenkohlenstoffe sind dabei bei 186.4 ppm (**IPr**) und bei 183.4 ppm (**IMes**) im ^{13}C -Spektrum zu beobachten.

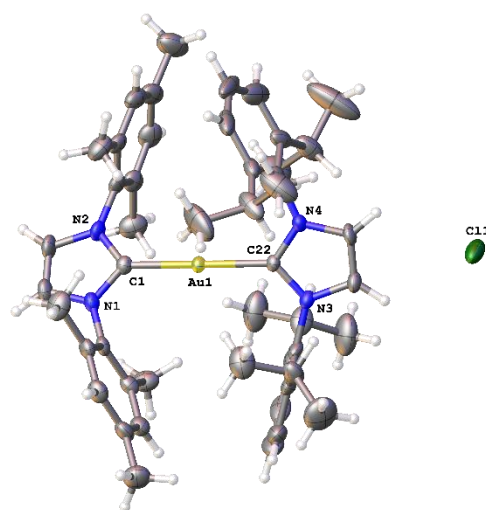
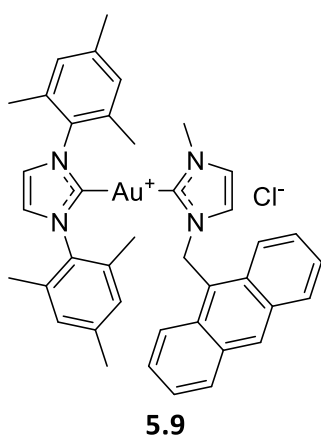


Abbildung 46: Molekülstruktur von **5.8** ohne Chloroform, Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt

Die Daten sind vergleichbar mit der bereits beschriebenen BF_4 -Variante von **5.8**^[114]. Von **5.8** konnte eine Kristallstruktur erhalten werden (**Abbildung 46**). Das Kristallsystem ist monoklin, die Raumgruppe $P2_1/c$. Der C1-Au1 Abstand beträgt 2.025 Å, der Au1-C22 Abstand 2.026 Å. Der C1-Au1-C22 Winkel beträgt 178.317°. Die Imidazolringe stehen in einem Winkel von 43.575° zueinander. Der Kristall enthält zwei Äquivalente Chloroform. Eines davon liegt delokalisiert in zwei möglichen Positionen vor.



Carbenkomplex **5.9** wurde als erster heteroleptischer Bis-Carbenkomplex über die Methanol-Variante der schwache-Basen-Route mit **2.1** hergestellt. Der Erfolg der Reaktion konnte anhand von NMR- und HRMS-Daten bestätigt werden. Auffällig im ^1H -NMR-Spektrum ist die starke Hochfeldverschiebung des Protons in 4-Position des Imidazolringes (**2.1**), welches bei 6.21 ppm zu beobachten ist. Ein Grund dafür könnten die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften der beiden *N*-Substituenten sein. Die beiden Carbenkohlenstoffe sind im ^{13}C -Spektrum bei 187.1 ppm

(IMes) und bei 182.5 ppm (**2.1**) zu beobachten. Es war nicht möglich von **5.9** eine Kristallstruktur zu erhalten.

5.10 wurde nach der gleichen Methode mit Imidazoliumsalz **2.2 • Cl** hergestellt. Während der Synthese wird der *tert*-Butylester gespalten. Der Erfolg der Reaktion konnte mittels NMR- und HRMS-Daten bestätigt werden. Die beiden Carbenkohlenstoffe lassen sich im ^{13}C -Spektrum bei 182.7 ppm (**2.2**) und bei 187.6 ppm (IMes) beobachten. Es konnte eine Kristallstruktur von **5.10** aufgenommen werden (Abbildung 47). Das Kristallsystem ist monoklin, die Raumgruppe $P2_1/n$. Der C1-Au1 Abstand beträgt 2.013 Å, der Au1-C7 Abstand 2.016 Å. Der C1-Au1-C7 Winkel beträgt 178.81°. Die Imidazolringe stehen in einem Winkel von 5.47° zueinander. Die Carbonsäure liegt deprotoniert vor und ist im Kristall fehlgeordnet. Der C-O1A Abstand beträgt 1.170 Å, der C-O2A Abstand 1.240 Å. Bei C-O1B ist der Abstand 1.300 Å, der C-O2B Abstand 1.190 Å. Auf Grund der sehr ähnlichen Bindungslängen kann von einer Delokalisierung der Doppelbindung und damit einer Deprotonierung der Säure ausgegangen werden. Die Abwesenheit eines Anions bestätigt diese Vermutung. Der Kristall enthält ein Äquivalent Wasser.

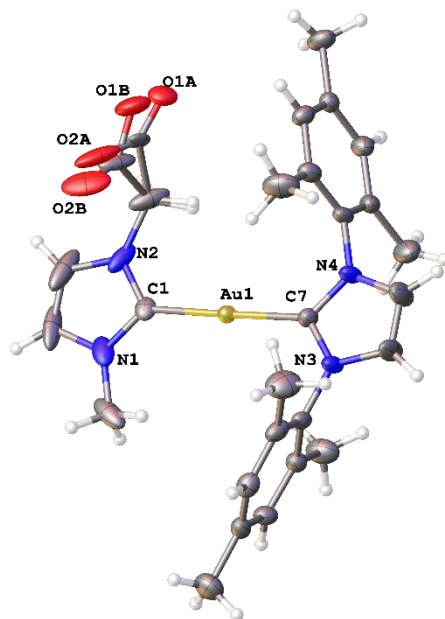
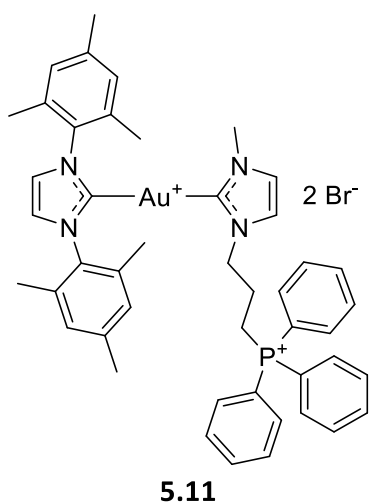


Abbildung 47: Molekülstruktur von **5.10** ohne Wasser, Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt



Der Carbenkomplex **5.11** wurde aus Imidazoliumsalz **2.3** hergestellt. Der Erfolg der Synthese konnte anhand von NMR- und HRMS-Daten bestätigt werden. Im ^{13}C -Spektrum lassen sich die Carbenkohlenstoffe bei 182.3 ppm (**2.3**) und bei 186.8 ppm (IMes) beobachten. ^{13}C - ^{31}P -Kopplungen sind vergleichbar mit den bei **2.3** angegebenen Daten. Das ^{31}P -Signal ist bei 24.85 ppm zu beobachten. Es konnte keine Kristallstruktur von **5.11** erhalten werden. Anders als bei **4.3** weist **5.11** keine Probleme bei der Synthese auf. Es kann keine Eliminierung eines Phenylrings beobachtet werden.

Komplex **5.12** wurde aus dem Imidazoliumsalz **2.5** hergestellt. Der Erfolg der Synthese konnte mittels NMR- und HRMS-Daten bestätigt werden. Die beiden Carbenkohlenstoffe sind im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 187.5 ppm (**IMes**) und 183.5 ppm (**2.5**) zu beobachten. Im ^1H -Spektrum ist eine Aufspaltung des Signals der Protonen in 4 und 5 Position des Imidazolrings der **IMes** Einheit zu beobachten. Die Kopplungskonstante des Dubletts beträgt 0.9 Hz. Dies legt nahe, dass die Rotation um die C-Au-C Achse in irgendeiner Form minimal eingeschränkt ist, sodass die **IMes** Einheit nicht mehr vollständig achsensymmetrisch ist. Von **5.12** konnte eine Kristallstruktur erhalten werden (**Abbildung 48**).

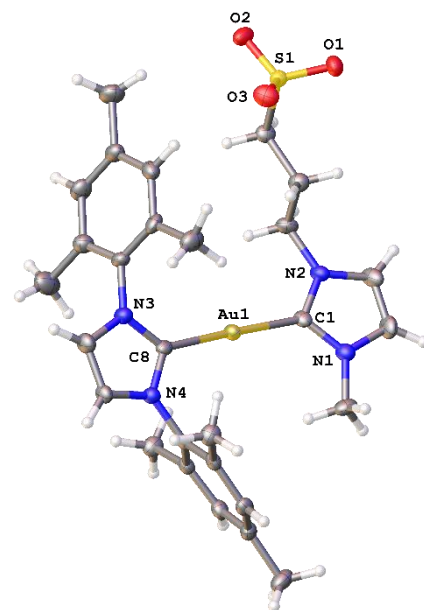
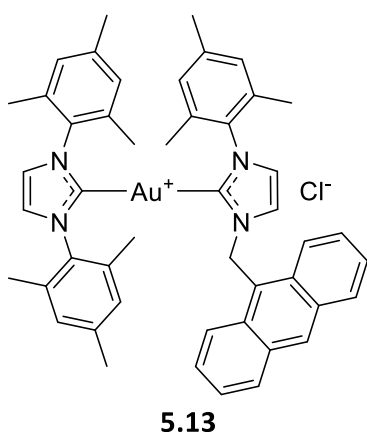


Abbildung 48: Molekülstruktur von **5.12**, Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt

Das Kristallsystem ist monoklin, die Raumgruppe $P2_1/n$. Der C1-Au1 Abstand beträgt 2.007 Å, der Au1-C8 Abstand 2.004 Å. Der C1-Au1-C8 Winkel beträgt 176.36 °. Die Imidazolringe stehen in einem Winkel von 13.137 ° zueinander. Die Kristallstruktur zeigt, dass es sich bei **5.12** um ein Zwitterion handelt. Die S-O Abstände betragen zwischen 1.446 – 1.460 Å, was darauf hindeutet, dass die negative Ladung delokalisiert vorliegt.



5.13 wurde aus dem Imidazoliumsalz **2.6** hergestellt. NMR- und HRMS-Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. Die beiden Carbenkohlenstoffe sind im ^{13}C -Spektrum bei 186.4 ppm (**IMes**) und bei 185.0 ppm (**2.6**) zu beobachten. Es konnte keine Kristallstruktur von **5.13** erhalten werden.

Carbenkomplex **5.14** wurde aus Imidazoliumsalz **2.7** • Cl hergestellt. Während der Synthese wird der *tert*-Butylester gespalten. NMR- und HRMS-Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. Die beiden Carbenkohlenstoffe sind im ^{13}C -Spektrum bei 186.7 ppm (**IMes**) und 182.5 ppm (**2.7**) zu beobachten. Es konnte eine Kristallstruktur von **5.14** erhalten werden (**Abbildung 49**). Das Kristallsystem ist monoklin, die Raumgruppe $P2_1/c$. Der C1-Au1

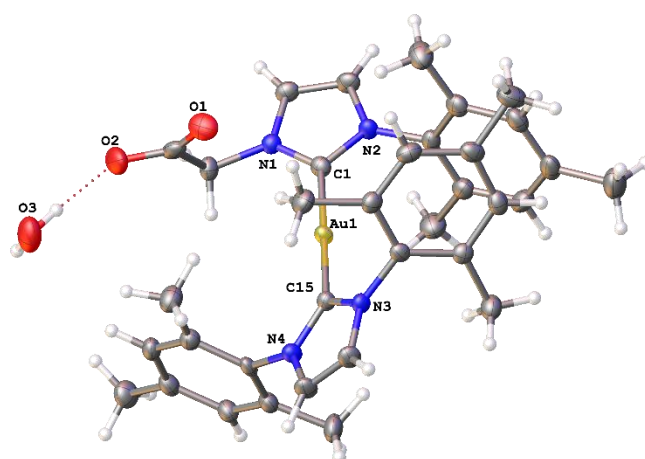


Abbildung 49: Molekülstruktur von **5.14**, Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt

Abstand beträgt 2.009 Å, der Au1-C15 Abstand 2.008 Å. Der C1-Au1-C7 Winkel beträgt 178.09 °. Die Imidazolringe stehen in einem Winkel von 34.43 ° zueinander. Der Kristall enthält ein Äquivalent Wasser, welches über eine Wasserstoffbrückenbindung (2.837 Å) an O2 der deprotonierten Carbonsäure koordiniert. Der C-O1 Abstand in der Carbonsäure beträgt 1.234 Å, der C-O2 Abstand 1.266 Å. Die Abstände sind hinreichend ähnlich um eine Delokalisierung der Bindung in der Carbonsäure zu bestätigen. Die Abwesenheit eines Anions bestätigt die Vermutung.

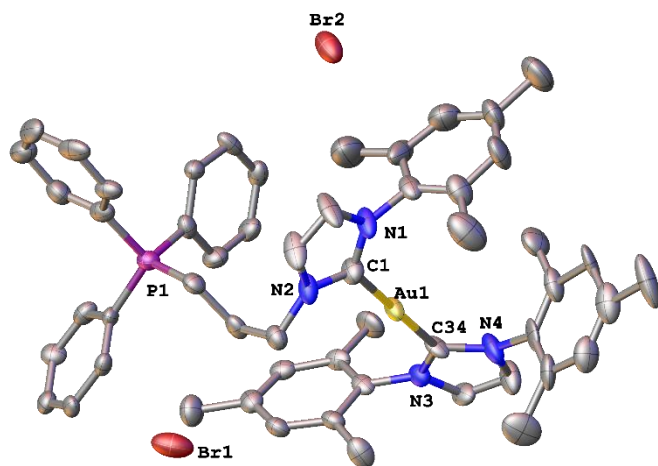


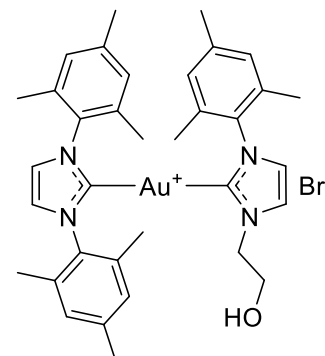
Abbildung 50: Molekülstruktur von **5.15**, aus Gründen der Übersicht ohne Protonen, Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt

Komplex **5.15** wurde aus Imidazoliumsalz **2.8** hergestellt. NMR- und HRMS-Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. Im ^{13}C -Spektrum sind die Carbenkohlenstoffe bei 186.3 ppm (**IMes**) und bei 184.9 ppm (**2.8**) zu beobachten. In den NMR-Spektren ist auffällig, dass die Intensität des Signals der CH_2 -Gruppe in Nachbarschaft zur TPP-Gruppe sehr schwach ist. Im ^1H -Spektrum beträgt das Integral nur etwa 0.5 und im ^{13}C -Spektrum ist das Signal nicht zu beobachten, es kann le-

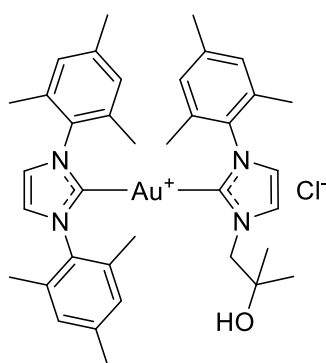
diglich über 2D-Spektren verortet werden. Es besteht die Möglichkeit, dass eines der Protonen in Lösung eliminiert und ein Ylid/Ylen gebildet wird, oder der Winkel der CH_2 -Gruppe zur Auslöschung von Signalstärke beiträgt. Eine Eliminierung eines Protons ist weder im HRMS noch in der aufgenommenen Kristallstruktur (**Abbildung 50**) zu beobachten. Das Kristallsystem der aufgenommenen Kristallstruktur ist monoklin, die Raumgruppe ist Pn . Der C1-Au1 Abstand beträgt 2.046 Å, der C34-Au1

Abstand 1.993 Å. Der C1-Au1-C31 Winkel beträgt 177.9 °. Die Imidazolringe stehen in einem Winkel von 40.914 ° zueinander. Der Kristall beinhaltet ein Äquivalent Wasser, was über eine Wasserstoffbrückenbindung sowohl an die CH₂-Gruppe in Nachbarschaft zum TPP koordiniert, als auch an Br1. Der Mesitylrest an N4 ist fehlgeordnet.

5.16 wurde aus Imidazoliumsalz **2.9** hergestellt. NMR- und HRMS-Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. Im ¹³C-Spektrum sind die beiden Carbenkohlenstoffe bei 186.4 ppm (**IMes**) und bei 182.6 ppm (**2.9**) zu beobachten. Es war nicht möglich von **5.16** eine Kristallstruktur zu erhalten.



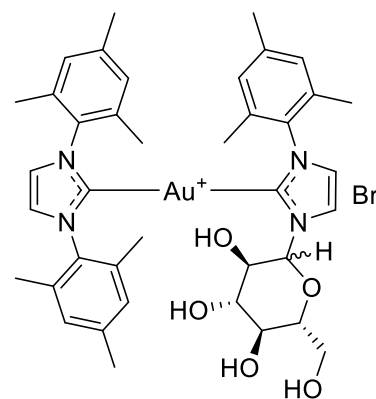
5.16



5.17

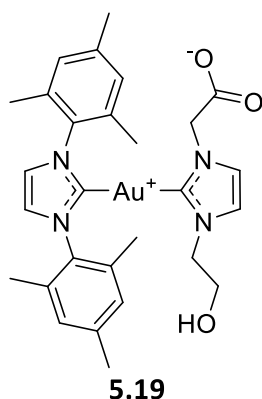
Carbenkomplex **5.17** wurde aus Imidazoliumsalz **2.11** hergestellt. NMR- und HRMS-Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. Im ¹³C-Spektrum sind die beiden Carbenkohlenstoffe bei 186.5 ppm (**IMes**) und bei 182.4 ppm (**2.11**) zu beobachten. Es war nicht möglich von **5.17** eine Kristallstruktur zu erhalten.

Der Carbenkomplex **5.18** wurde aus Imidazoliumsalz **2.12** hergestellt. HRMS-Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. NMR-spektroskopisch ist eine präzise Aussage über den Erfolg der Reaktion nicht zu treffen. Es sind eindeutig die zu erwartenden Signale der Glukoseeinheit zu beobachten. Es wird weiterhin deutlich, dass ein Diastereomerengemisch vorliegt. Die Signale des α/β-Protons der Glukoseeinheit sind bei 5.71 ppm (α) und bei 4.95 ppm (β) zu beobachten. Die Zuordnung erfolgte durch Vergleich der Kopplungskonstanten (α: 4.9 Hz, β: 9.0 Hz). Die beiden Diastereomere liegen in einem Verhältnis von etwa 1:1 vor (gemessen an den Integralen der Signale im ¹H-NMR-Spektrum). Die Carbenkohlenstoffe lassen sich im ¹³C-Spektrum bei 185.5 ppm (**IMes**) und bei 184.5 ppm (**2.12**) beobachten. Das erhaltene Produkt enthält ca. 1.5 Äquivalente **IMesAuCl** (gemessen an den Integralen des ¹H-NMR-Spektrums), was die NMR-Spektroskopische Analyse behindert. Dies könnte möglicherweise säulenchromatographisch entfernt werden, oder durch eine wässrige Aufarbeitung, da **IMesAuCl** nicht wasserlöslich ist,



5.18

5.18 hingegen schon. Weiterhin war die Intensität des erhaltenen ^1H - ^{13}C -HMBC-Spektrums nicht ausreichend um eine vollständige Zuordnung aller ^{13}C -Signale zu ermöglichen. Es konnte keine Kristallstruktur von **5.18** erhalten werden.



Komplex **5.19** wurde aus Imidazoliumsalz **2.16** hergestellt. NMR- und HRMS-Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. Im ^{13}C -Spektrum sind die Carbenkohlenstoffe bei 187.7 ppm (**IMes**) und 182.2 ppm (**2.16**) zu beobachten. Auffällig ist, dass der Carbonylkohlenstoff im ^{13}C -Spektrum trotz ausreichendem Signal zu Rausch Verhältnis nicht beobachtbar ist. Der Kohlenstoff kann jedoch deutlich im ^1H - ^{13}C -HMBC bei 169.4 ppm als Kreuzsignal der 3J -Kopplung der benachbarten CH_2 -Gruppe beobachtet werden. Es konnte keine Kristallstruktur von **5.19** erhalten werden.

5.20 wurde mit Imidazoliumsalz **2.13** • Cl hergestellt. Im Verlauf der Synthese wurden die Ethylester von **2.13** gespalten. Da Kaliumcarbonat als Base im Überschuss verwendet wurde, wurde das Mono-Kaliumsalz von **5.20** erhalten. **5.20** liegt damit sowohl als Zwitterion, als auch als Kaliumsalz vor. NMR-, HRMS- sowie kristallographische Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. Im ^{13}C -Spektrum sind die carbenischen Kohlenstoffe bei 187.8 ppm (**IMes**) und 182.5 ppm (**2.13**) zu beobachten. Das HRMS (ESI^-) zeigt das Monoanion, im HRMS (ESI^+) ist in geringen Mengen die Disäure zu beobachten. Das Kaliumaddukt ist massenspektrometrisch nicht zu beobachten. Von **5.20** konnte eine Kristallstruktur erhalten werden (**Abbildung 51**).

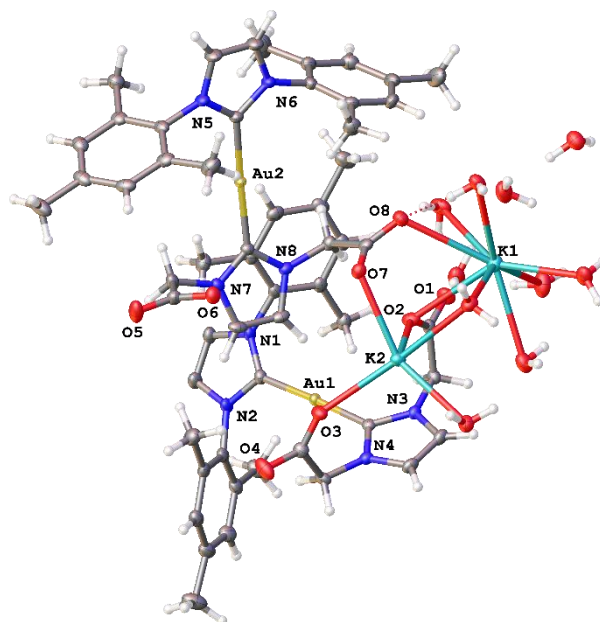


Abbildung 51: Molekülstruktur von **5.20**, Schwingungselipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt

Das Kristallsystem ist triklin, die Raumgruppe ist P-1. Die Struktur beinhaltet zwei Einheiten **5.20** als Kaliumsalz. Der C1-Au1 Abstand beträgt 2.017 Å, der C22-Au1 Abstand 2.013 Å, der C61-Au2 Abstand 2.010 Å und der C82-Au2 Abstand 2.015 Å. Der C1-Au1-C22 Winkel beträgt 177.51 °, der C61-Au2-C82 Winkel 174.08 °. Die Imidazolringe um Au1 stehen in einem Winkel von 39.435 ° zueinander, die Imidazolringe um Au2 stehen in einem Winkel von 17.73 ° zueinander. Die Torsionswinkel weisen damit einen deutlichen Unterschied zueinander auf. Wird die dreidimensionale Struktur betrachtet, fällt auf, dass die Imidazolringe um Au1 gestaffelt, die um Au2 ekliptisch zueinander

stehen. Die Struktur beinhaltet weiterhin 9.5 Einheiten Wasser pro Zelle. Sechs dieser Wassermoleküle koordinieren zusammen mit drei der Carbonylgruppen der Komplexe das Kalium. Alle vier Carbonylgruppen liegen deprotoniert und delokalisiert vor, die Carbonylgruppe an C86 koordiniert allerdings nicht an die vorhandenen Kaliumatome. Die Carbonylgruppe an C28 koordiniert nur mit O3, jedoch nicht mit O4 an das Kalium. K1 ist neunfach als dreifach überkapptes trigonales Prisma koordiniert, K2 sechsfach als verzerrter Oktaeder. Die C-O Abstände betragen bei C26 1.271 Å (O1) und 1.235 Å (O2). O1 koordiniert an K1, O2 sowohl an K1 als auch an K2. Bei C28 betragen die C-O Abstände 1.239 Å (O3) und 1.258 Å (O4). O3 koordiniert an K2, O4 koordiniert nicht. Die C-O Abstände bei C86 betragen 1.244 Å (O5) und 1.259 Å (O6). Beide Sauerstoffatome koordinieren nicht an ein Kalium. Bei C88 betragen die C-O Abstände 1.251 Å (O7) und 1.256 Å (O8). O7 koordiniert an K2, O8 an K1. O8 weist weiterhin eine Wasserstoffbrückenbindung mit einer Länge von 1.849 Å zu einem Wassermolekül auf.

Betrachtet man die Kristallpackung lässt sich beobachten, dass sich mit Kalium gefüllte Tunnel innerhalb der Struktur bilden (Siehe **Abbildung 53**). Die Tunnel werden von je vier Carbenkomplexen eingefasst.

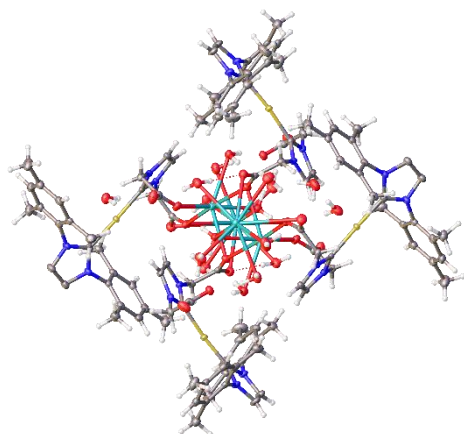


Abbildung 53: Ansicht a

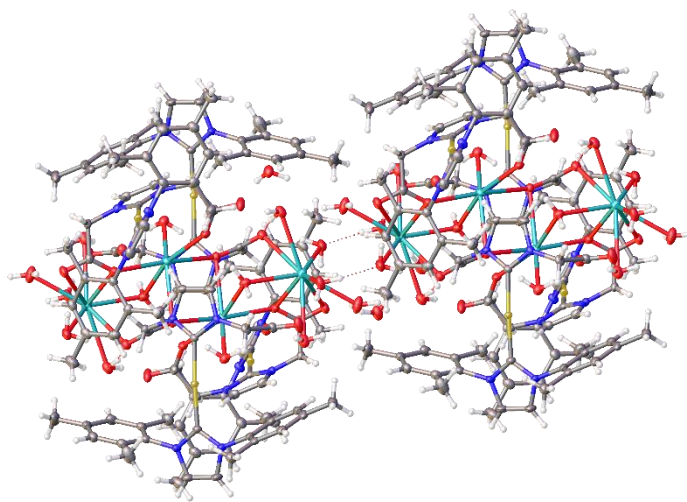
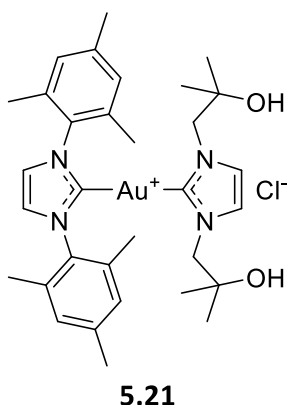


Abbildung 53: Ansicht b



Der Carbenkomplex **5.21** wurde aus **2.15** hergestellt. NMR- und HRMS-Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. Die carbenischen Kohlenstoffe sind im ^{13}C -Spektrum bei 186.6 ppm (**IMes**) und bei 181.9 ppm (**2.15**) zu beobachten. Es gibt weder im ^1H - noch im ^{13}C -Spektrum Hinweise darauf, dass **5.21**, wie **2.15**, als Hydrogencarbonatsalz vorliegt. Von **5.21** konnte keine Kristallstruktur erhalten werden.

Komplex **5.22** wurde aus **2.18** hergestellt. Da durch die Bedingungen der Methanol-Variante der schwache-Basen-Route *tert*-Butylester gespalten werden, führt die entschützte Variante zum selben Ergebnis wie das geschützte Imidazoliumsalz **2.17**. NMR- und HRMS-Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. Im ^{13}C -Spektrum sind die Carbenkohlenstoffe bei 187.6 ppm (**IMes**) sowie bei 182.4 ppm (**2.17**) zu beobachten. Es konnte keine Kristallstruktur für **5.22** erhalten werden.

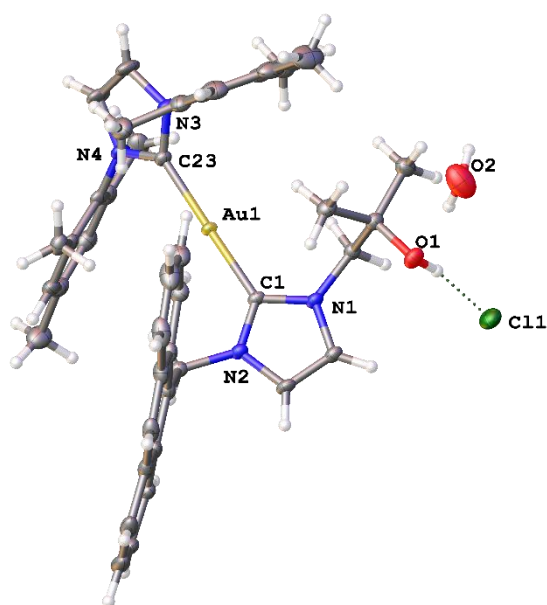
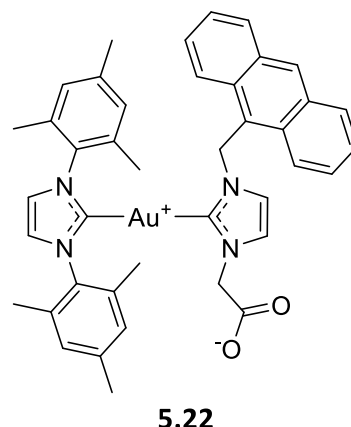


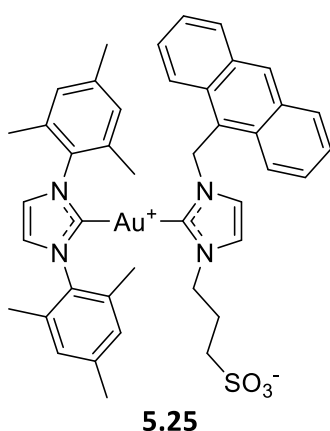
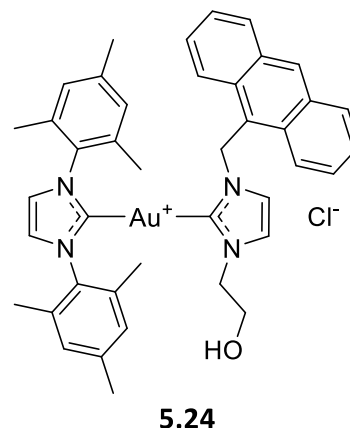
Abbildung 54: Molekülstruktur von **5.23**, Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt

Carbenkomplex **5.23** wurde aus Imidazoliumsalz **2.19** hergestellt. NMR- und HRMS-Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. Im ^1H -Spektrum ist zu beobachten, dass die Signale des Anthracenylsubstituenten teilweise überlappen. Weiterhin ist zu beobachten, dass die Signale in 4- und 5-Position des **2.19** Imidazolrings als Triplets mit einer Kopplungskonstante von 1.8 bzw. 1.9 Hz aufspalten. Dies entspricht eher einem Imidazoliumsalz als einem Carbenkomplex, jedoch sind im HMBC-Spektrum eindeutige Kreuzsignale zu einem Signal bei 182.3 ppm zu erkennen. Dies entspricht eindeutig einem Carbenkohlenstoff in einem Bis-NHC-Gold(I)-Komplex.

Das Signal des anderen Carbenkohlenstoffs (**IMes**) kann im ^{13}C -Spektrum bei 186.5 ppm beobachtet werden. Von **5.23** konnte eine Kristallstruktur erhalten werden. Das Kristallsystem ist monoklin, die Raumgruppe ist $P2_1/n$. Der C1-Au1 Abstand beträgt 2.024 Å, der C23-Au1 Abstand 2.015 Å. Der C1-

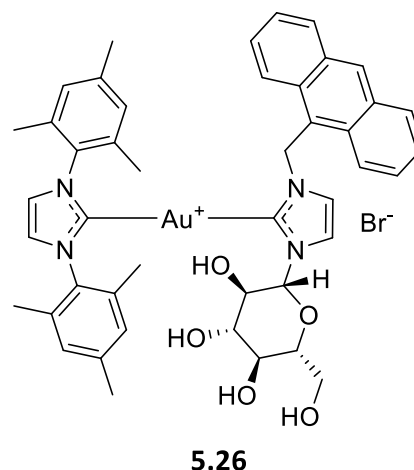
Au1-C23 Winkel beträgt 178.227 °. Die beiden Imidazolringe stehen in einem Winkel von 54.22 ° zueinander. OH1 geht eine Wasserstoffbrückenbindung mit einer Länge von 2.250 Å mit Cl1 ein.

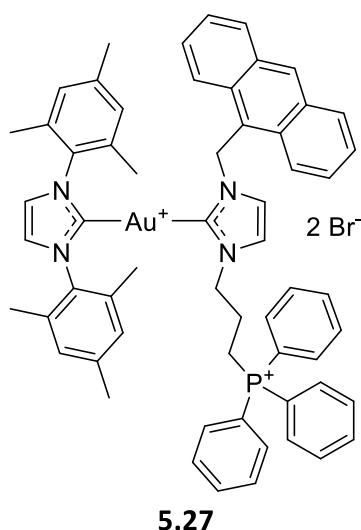
5.24 wurde aus Imidazoliumsalz **2.20** hergestellt. NMR- und HRMS-Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. Im ^{13}C -Spektrum sind die Carbenkohlenstoffe bei 187.5 ppm (**IMes**) und bei 183.3 ppm (**2.20**) zu beobachten. Es konnte keine Kristallstruktur von **5.24** erhalten werden.



Carbenkomplex **5.25** wurde aus Imidazoliumsalz **2.21** hergestellt. NMR- und HRMS-Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. Im ^{13}C -Spektrum sind die Carbenkohlenstoffe bei 187.9 ppm (**IMes**) und bei 184.2 ppm (**2.21**) zu beobachten. Es konnte keine Kristallstruktur von **5.25** erhalten werden. **5.25** ist trotz der zwitterionischen Eigenschaften nicht wasserlöslich, was wahrscheinlich auf die unpolaren Mesityl- und Anthracenyl-Gruppen zurückzuführen ist.

Der Carbenkomplex **5.26** wurde aus Imidazoliumsalz **2.22** hergestellt. NMR- und HRMS-Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. Im ^{13}C -Spektrum sind die Carbenkohlenstoffe bei 187.2 ppm (**IMes**) und bei 183.8 ppm (**2.22**) zu beobachten. Die Ausbeute war mit 4 mg (6 %) sehr gering, sodass eine vollständige NMR-Spektroskopische Analyse nicht möglich war. Sofern möglich erfolgte die Zuordnung der Signale mittels 2D-Spektren. Es konnte keine Kristallstruktur von **5.26** erhalten werden.





Komplex **5.27** wurde aus Imidazoliumsalz **2.23** hergestellt. NMR- und HRMS-Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind die carbenischen Kohlenstoffe bei 187.2 ppm (**IMes**) und bei 182.3 ppm (**2.23**) zu beobachten. Im ^{31}P -NMR-Spektrum konnte das Signal bei 24.99 ppm beobachtet werden. Das erhaltene Produkt konnte nicht vollständig gereinigt werden, so dass erhaltene NMR-Spektren verunreinigt sind. Eine exakte Identifikation der Verunreinigungen konnte nicht vorgenommen werden, jedoch liegt nahe, dass es sich um Reste des Imidazoliumsalzes **2.23** sowie dessen Vorläufer **1.6** und (3-Bromopropyl)-Triphenylphosphoniumbromid handelt. An-

ders als die meisten heteroleptischen Gold(I)-NHC-Komplexe zeigte sich **5.27** stark anfällig für Verunreinigungen im Imidazoliumsalz. Es war dennoch mittels 2D-Spektren möglich, alle Signale zuzuordnen. Von **5.27** konnte keine Kristallstruktur erhalten werden.

5.28 (Abbildung 56) sollte aus Imidazoliumsalz **2.25** hergestellt werden, erwies sich jedoch als sehr anfällig für die Eliminierung eines Phenylrings der TPP-Gruppe. Die Diphenylphosphanoxid-Variante (**Abbildung 55**) des Komplexes konnte in analysierbarer Qualität erhalten werden. Zur Vermeidung der Eliminierung einer Phenylgruppe hätte die Reaktion unter inerten Bedingungen oder unter Zugabe eines Trockenmittels durchgeführt werden müssen. Wird die erhaltene Diphenylphosphanoxid-Variante betrachtet, können im ^{13}C -Spektrum

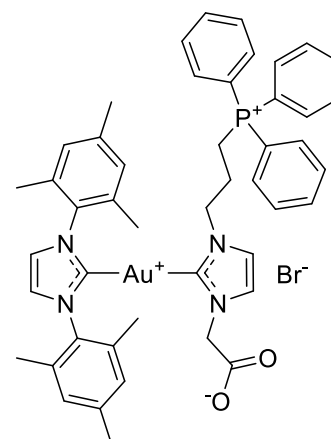


Abbildung 56: Erwartete Struktur von **5.28**

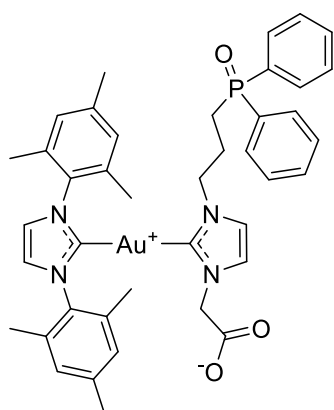
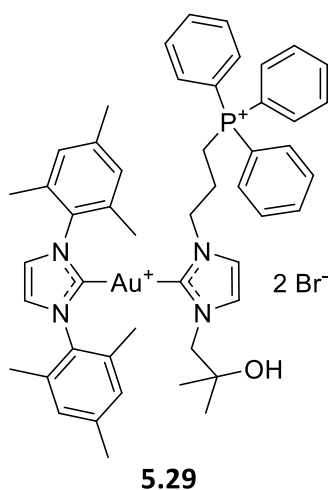


Abbildung 55: Vermutete Struktur von **5.28**

die Signale der carbenischen Kohlenstoffe bei 187.5 ppm (**IMes**) und bei 182.7 ppm (**2.25**) beobachtet werden. Da die Diphenylphosphanoxidgruppe weit genug von den carbenischen Kohlenstoffen entfernt ist, kann angenommen werden, dass diese Werte in etwa denen des gewünschten Komplexes entsprechen. Das ^{31}P -Signal ist bei 31.72 ppm zu beobachten. Von **5.28** wurde keine Kristallstruktur erhalten.



Carbenkomplex **5.29** wurde aus Imidazoliumsalz **2.26** hergestellt. HMRS- und NMR-Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. Im HRMS ist zu beobachten, dass das Massensignal bei $m/z = 472.1926$ des Komplexes nur sehr intensitätsschwach vorliegt. Deutlich intensiver ist das Signal von $(\text{IMes})_2\text{Au}^+$ zu beobachten. Da jedoch $(\text{IMes})_2\text{Au}^+$ in vorliegenden NMR-Spektren nicht zu beobachten ist, kann angenommen werden, dass es sich hierbei um die Fragmentierung und Rekombination des Komplexes bei der Ionisierung handelt. Im ^{13}C -Spektrum sind die Carbenkohlenstoffe bei 186.9 ppm (**IMes**) und 184.5 ppm (**2.26**) zu beobachten. Das

Signal im ^{31}P -Spektrum ist bei 24.07 ppm zu beobachten. Von **5.29** konnte keine Kristallstruktur erhalten werden.

Komplex **5.30** wurde aus Imidazoliumsalz **2.27** hergestellt. Der Erfolg der Reaktion konnte durch NMR- und HRMS-Daten bestätigt werden. Im ^{13}C -Spektrum sind die beiden Carbenkohlenstoffe bei 185.4 ppm (**IMes**) und bei 181.2 ppm (**2.27**) zu beobachten. Es sind die für den Propyl-TPP typischen Signale und Kopplungskonstanten zu beobachten. Das ^{31}P -Spektrum zeigt ein Signal bei 24.49 ppm. Es konnte eine Kristallstruktur von **5.30** erhalten werden. Das Kristallsystem ist monoklin, die Raumgruppe $P2_1/n$. Der C1-Au1 Abstand beträgt 2.018 Å, der Au1-C27 Abstand 2.013 Å. Der C1-Au1-C27 Winkel beträgt 179.172°. Die Imidazolringe stehen in einem Winkel von 13.283° zueinander.

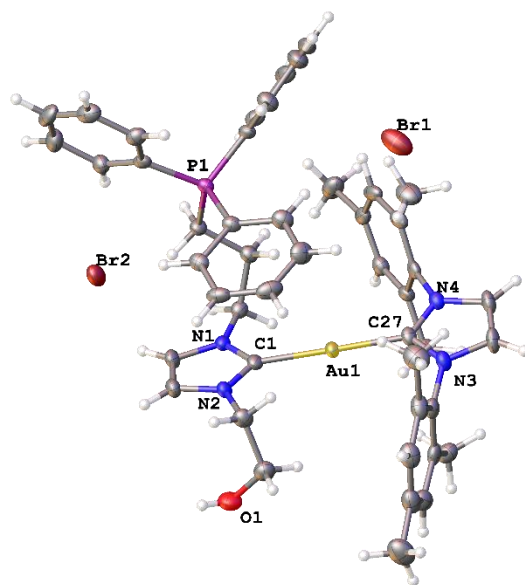
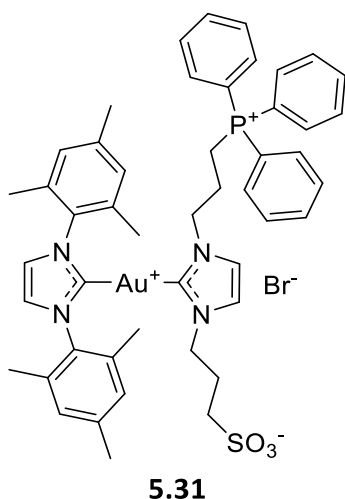
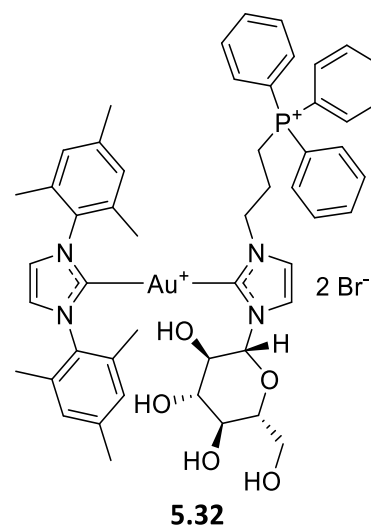


Abbildung 57: Molekülstruktur von **5.30**, Schwingungsellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt



Der Komplex **5.31** wurde aus Imidazoliumsalz **2.28** hergestellt. NMR- und HRMS-Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. Im ^1H -Spektrum ist zu beobachten, dass die $\beta\text{-CH}_2$ Signale der Propylgruppen überlappen. Dies ist bereits bei **2.28** zu beobachten. Die Carbenkohlenstoffe sind im ^{13}C -Spektrum bei 181.7 ppm (**2.28**) und bei 187.1 ppm (**IMes**) zu beobachten. Das ^{31}P -Signal ist bei 24.86 ppm zu beobachten. Von **5.31** konnte keine Kristallstruktur erhalten werden. Ohne eine Kristallstruktur ist nicht eindeutig feststellbar, ob es sich bei **5.31** um das Zwitterion oder um ein HBr bzw. KBr Addukt handelt.

5.32 wurde aus Imidazoliumsalz **2.29** hergestellt. Der Komplex konnte massenspektrometrisch beobachtet werden, zersetzt sich jedoch in Lösung innerhalb einiger Stunden, sodass keine hochauflösenden Spektren erhalten werden konnten. In den niedrigauflösenden Spektren ist jedoch ein Signal des Dikations bei $m/z = 517.1820$ zu beobachten. Im ^{31}P -Spektrum ist das Signal bei 32.66 ppm zu beobachten, was auf die Diphenylphosphoanoxid Variante von **5.32** hindeutet. Um dies zu vermeiden, hätte der Komplex unter inerten Bedingungen oder der Zugabe eines Trockenmittels hergestellt werden müssen und gelagert werden müssen. Erhaltene ^{13}C -NMR-Spektren waren in ihrer Intensität nicht ausreichend um carbenische Kohlenstoffe beobachten zu können. In ^1H -NMR-Spektrum konnten einzelne Elemente von **5.32** beobachtet werden, beispielsweise die Signale der Mesitylgruppen, sowie die Signale des Propyllinkers und der TPP-Einheit, jedoch konnten keine Signale zweifelsfrei der Glukoseeinheit zugeordnet werden. Es kann daher nicht mit Sicherheit davon ausgegangen werden, dass **5.32** entstanden ist. Von **5.32** konnte keine Kristallstruktur erhalten werden.

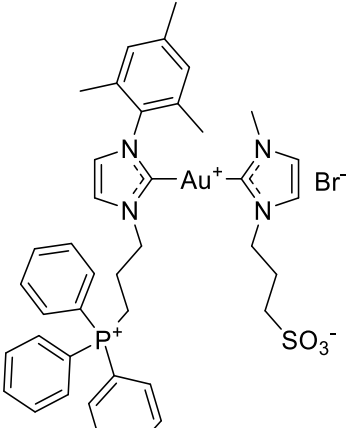
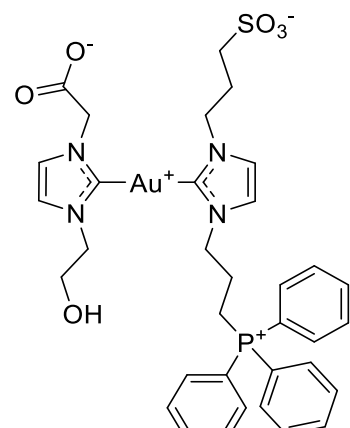


Weitere heteroleptische Gold(I)-Bis-NHC-Komplexe

Neben den **IMes**-haltigen Komplexen wurden weitere heteroleptische Gold(I)-Bis-NHC-Komplexe hergestellt, welche zwischen drei und vier unterschiedliche *N*-Substituenten aufweisen.

Tabelle 20: Die Komplexe 5.33 bis 5.40

	Carbenkomplex	Aus- beute [%]		Carbenkomplex	Aus- beute [%]
5.33		82	5.34		2
5.35		7	5.36		93
5.37		30	5.38		87

5.39		71	5.40		3
------	---	----	------	--	---

Carbenkomplex **5.33** wurde aus Gold(I)-NHC-Komplex **4.6** und Imidazoliumsalz **2.9** über die Methanol-Variante der Schwache-Basen-Route hergestellt. Da bisher bei einigen Gold(I)-Bis-NHC-Komplexen mit Carbonsäuregruppe beobachtet werden konnte, dass die Komplexe nach der Synthese als Zwitterion vorliegen, wurde trotz verschiedener Halogenide in **4.6** und **2.9** auf Zugabe von Kaliumbromid verzichtet. NMR-, HRMS- und kristallographische Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. Im ^1H -Spektrum sind alle vier Signale in 4- und 5-Position als Dubletts mit einer Kopplungskonstante von 1.8 Hz zu beobachten. Eine Zuordnung der Signale zu ihren jeweiligen Imidazolringen konnte jedoch mittels 2D-Spektren erfolgen. Die Carbenkohlenstoffe lassen sich im ^{13}C -Spektrum bei 185.7 (**4.6**) und 185.5 (**2.9**) ppm beobachten. Die Zuordnung der Signale erfolgte mittels des ^1H - ^{13}C -HMBC-Spektrums. Das HRMS zeigt neben dem Produkt noch Signale für beide möglichen homoleptischen Bis-Carben-Komplexe. Es konnten jedoch weder in NMR-Spektren, noch mittels Dünnschichtchromatographie Spuren der Komplexe beobachtet werden, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass es sich dabei um die Rekombinationen durch die Ionisierung handelt. Von **5.33** konnte eine Kristallstruktur erhalten werden (**Abbildung 58**).

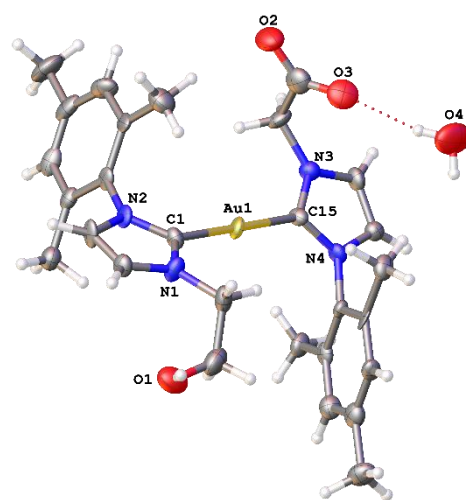
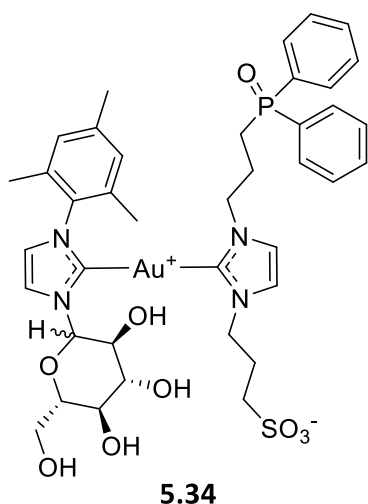


Abbildung 58: Molekülstruktur von **5.33**, Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt

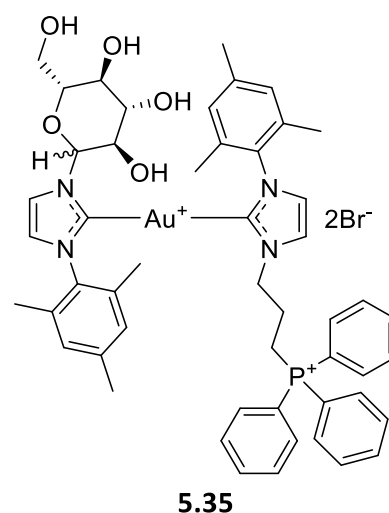
Das Kristallsystem ist triklin, die Raumgruppe ist P-1. Der Kristall ist verzwilligt. Der Au1-C1 Abstand beträgt 2.029 Å, der Au1-C15 Abstand beträgt 2.018 Å. Der C1-Au1-C15 Winkel beträgt 179.5 °. Die Imidazolringe stehen in einem Winkel von 33.604 ° zueinander. Der C17-O2 Abstand beträgt 1.242 Å, der C17-O3 Abstand 1.270 Å, was bestätigt, dass es sich um eine delokalisierte Carbonylgruppe handelt. O3 geht eine Wasserstoffbrückenbindung mit einer Länge von 2.080 Å zum im Kristall enthaltenen Wassermolekül ein.

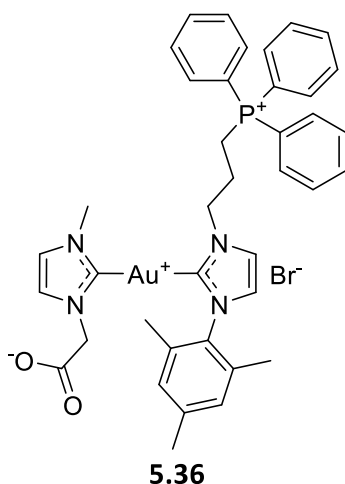


Komplex **5.34** wurde aus dem Gold(I)-NHC-Komplex **4.10** und dem Imidazoliumsalz **2.28** hergestellt. Die Diphenylphosphanoxid-Variante des Komplexes kann massenspektrometrisch beobachtet werden. Diese Vermutung kann mittels des ^{31}P -NMR-Spektrums bestätigt werden, wo ein Signal mit Doppelspitze bei 39.32 ppm beziehungsweise 39.30 ppm beobachtet werden kann. Dies lässt darauf schließen, dass **5.34** als Diphenylphosphanoxid Spezies vorliegt und nicht in der angestrebten Triphenylphosphonium-Variante. Dies lässt sich vermutlich auf den Einfluss von Wasser auf die Reaktion zurückführen und

könnte daher vermieden werden, wenn die Synthese unter inerten Bedingungen oder mit einem Trockenmittel durchgeführt werden würde. Die erhaltene Ausbeute von 9 mg (2 %) sowie das Vorliegen als Diastereomer machen eine NMR-Spektroskopische Analyse sehr herausfordernd und es konnten keine ^{13}C -Signale der carbenischen Kohlenstoffe beobachtet werden. Weiterhin kann, auf Grund mehrerer Signale im Bereich von 6.25 – 4.97 ppm im ^1H -Spektrum davon ausgegangen werden, dass das Produkt mit einer homoleptischen Gold(I)-Bis-NHC-Form von **4.10** verunreinigt ist. Alle diese Signale treten als Dubletts mit Kopplungskonstanten von entweder 5.4 Hz oder 9.0 bzw. 8.8 Hz auf, was mit den Kopplungskonstanten der α - und β -Konfigurationen der Glukoseeinheit übereinstimmt. **5.34** ist auch in seiner Diphenylphosphanoxid-Variante vollständig wasserlöslich. Es konnte keine Kristallstruktur erhalten werden.

5.35 wurde aus dem Gold(I)-NHC-Komplex **4.8** und dem Imidazoliumsalz **2.12** hergestellt. HRMS-Daten bestätigen das Entstehen von **5.35**. Aufgrund der geringen erhaltenen Menge (8 mg, 7 %), konnten keine aussagekräftigen ^{13}C -Spektren erhalten werden. Da **2.12** als Diastereomer vorliegt, liegt **5.35** ebenfalls als Diastereomer vor. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist dies deutlich anhand der zwei Signale bei 22.81 ppm und 22.48 ppm zu erkennen. Auch im ^1H -Spektrum liegt offensichtlich eine Dopplung der Signale vor. Die Signale des chiralen Protons sind eindeutig bei 5.91 ppm ($J = 5.8$ Hz, α -Konfiguration) und bei 5.08 ppm ($J = 9.1$ Hz, β -Konfiguration) zu beobachten. **5.35** ist vollständig wasserlöslich. Es konnte keine Kristallstruktur von **5.35** erhalten werden.

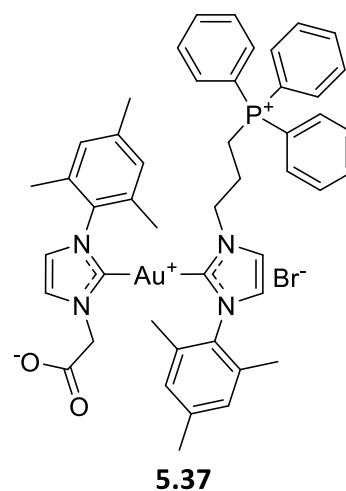




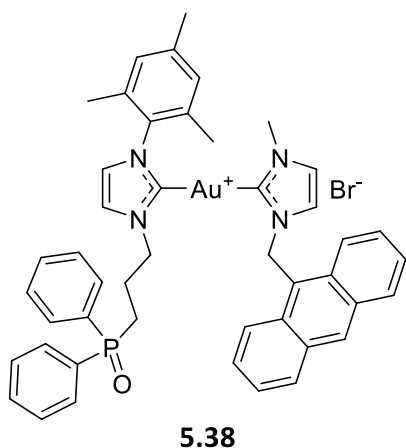
Der Carbenkomplex **5.36** wurde aus dem Gold(I)-NHC-Komplex **4.8** und dem Imidazoliumsalz **2.2 • Br** hergestellt. Der Erfolg der Synthese konnte mittels NMR- und HRMS-Daten bestätigt werden. NMR-Daten zeigen eine Verunreinigung mit Triphenylphosphanoxid. Im ^{31}P -NMR-Spektrum sind zwei Signale bei 29.91 ppm und bei 25.07 ppm zu beobachten, was neben dem Produkt auf eine Phosphanoxidspezies schließen lässt. Da weder eine Dopplung der Signale des Propyllinkers noch die charakteristische Verschiebung des ^1H -Signals der CH_2P -Gruppe zu beobachten ist, lässt sich auf Triphenylphosphanoxid als Ver-

unreinigung schließen. Unabhängig davon waren vorhandene NMR-Daten ausreichend um das Produkt zu charakterisieren. Die carbenischen Kohlenstoffe lassen sich bei 184.9 ppm und bei 184.8 ppm beobachten. Auf Grund der nah beieinander liegenden chemischen Verschiebungen, konnte bei **5.36** keine Zuordnung der carbenischen Kohlenstoffe erfolgen. Die ^{13}C - ^{31}P -Kopplungen entsprechen den bei **2.3** beobachteten Kopplungen. Es war nicht möglich das Triphenylphosphanoxid vollständig abzutrennen, jedoch besteht die Möglichkeit, dass dieses mit einem unpolaren Lösungsmittel, wie Toluol, zu entfernen wäre. Es wurde keine Kristallstruktur erhalten.

5.37 wurde aus dem Gold(I)-NHC-Komplex **4.8** und dem Imidazoliumsalz **2.7 • Cl** hergestellt. Der Erfolg der Synthese konnte mittels NMR- und HRMS-Daten bestätigt werden. Im HRMS-Spektrum sind sowohl die portonierte Form, sowie das Natriumaddukt des Komplexes als Dikationen zu beobachten. Das monokationische Zwitterion konnte nicht beobachtet werden. Die NMR-Spektren von **5.37** weisen, ähnlich zu **5.36**, eine Verunreinigung mit Triphenylphosphanoxid auf. Im ^{31}P -Spektrum sind zwei Signale bei 29.90 ppm (Triphenylphosphanoxid) und bei 24.93 ppm (**5.37**) zu beobachten. Im ^{13}C -Spektrum sind die car-



benischen Kohlenstoffe bei 185.4 ppm (**2.7**) und 184.2 ppm (**4.8**) zu beobachten. Die ^{13}C - ^{31}P -Kopplungen entsprechen vergleichbaren Verbindungen. Es konnte keine Kristallstruktur von **5.37** erhalten werden.



Der Komplex **5.38** wurde aus dem Gold(I)-NHC-Komplex **4.8** und dem Imidazoliumsalz **2.1** hergestellt. Es konnte sowohl mittels HRMS- als auch mittels NMR-Daten festgestellt werden, dass Komplex **5.38** ausschließlich als Diphenylphosphanoxidvariante vorliegt. NMR-Daten zeigen weiterhin eine Dopplung aller Signale, was auf ein Rotamerengemisch mit einer eingeschränkten Drehung um die C-Au-C-Achse schließen lässt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum sind zwei Signale bei 32.99 ppm und bei 32.18 ppm zu beobachten,

was eindeutig auf eine Diphenylphosphanoxid Spezies schließen lässt. Die Reaktion wurde weder unter inerten Bedingungen, noch unter Nutzung eines Trockenmittels durchgeführt, sodass angenommen werden kann, dass dies zum Verlust einer Phenylgruppe geführt hat. Es konnten mittels 2D-Spektren jedoch beide vorhandenen Spezies analysiert werden. Im ^{13}C -Spektrum sind die carbonischen Kohlenstoffe bei 184.1 ppm sowie 183.8 ppm (**4.8**) und bei 183.9 ppm sowie 183.6 ppm (**2.1**) zu beobachten. Eine Kristallstruktur von **5.38** konnte nicht erhalten werden.

Komplex **5.39** wurde aus dem Gold(I)-NHC-Komplex **4.8** und dem Imidazoliumsalz **2.5** hergestellt. NMR-, HRMS- und kristallographische Daten bestätigen den Erfolg der Reaktion. Im ^1H -Spektrum sind die vier Protonen in 4 und 5-Position der Imidazolringe als Dubletts mit einer Kopplungskonstante von 1.8 Hz zu beobachten. Eine Zuordnung zu den Imidazolringen erfolgte mittels 2D-Spektren. Die Carbenkohlenstoffe sind im ^{13}C -Spektrum bei 184.2 (**4.8**) und bei 183.6 (**2.5**) ppm zu beobachten. Von **5.39** konnte eine Kristallstruktur erhalten werden (**Abbildung**

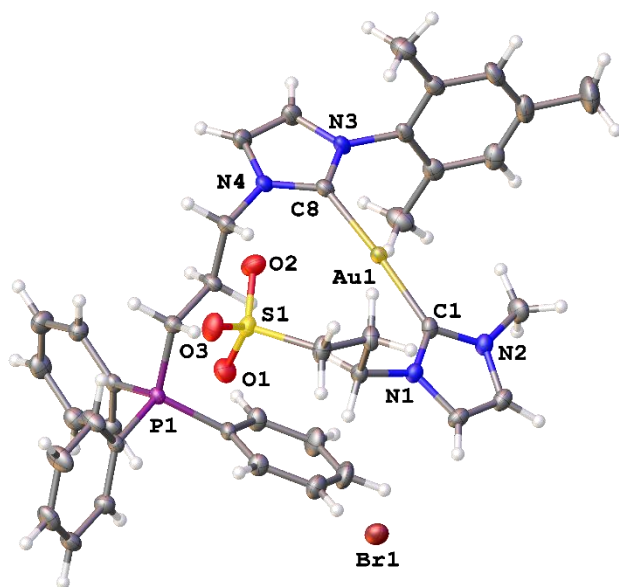
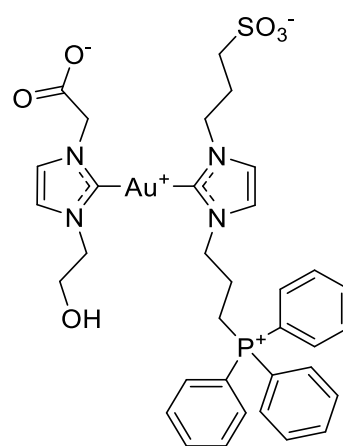


Abbildung 59: Molekülstruktur von **5.39**, Schwingungselipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt

59). Das Kristallsystem ist triklin, die Raumgruppe ist P-1. Der C1-Au1 Abstand beträgt 2.021 Å, der Au1-C8 Abstand 2.022 Å. Der C1-Au1-C8 Winkel beträgt 172.95°. Die beiden Imidazolringe stehen in einem Winkel von 25.013° zueinander. Die S-O Abstände betragen: 1.4601 Å (S1-O1), 1.4655 Å (S1-O2), 1.4630 Å (S1-O3). Es kann daher davon ausgegangen werden, dass alle Bindungen delokalisiert vorliegen und die negative Ladung über alle drei Sauerstoffatome verteilt ist. Es ist zu beobachten, dass sich sowohl PPh_3^+ als auch SO_3^- auf der gleichen Seite der C-Au-C-Achse befinden. Mit

einem Abstand von 3.972 Å zwischen O1 und P1 kann jedoch nicht von einer direkten Interaktion ausgegangen werden. Da beide Substituenten jedoch sterisch recht anspruchsvoll sind könnte eine schwache Interaktion zwischen positiver und negativer Ladung zur beobachtbaren Orientierung beitragen. Die Kristallstruktur enthält drei Äquivalente Acetonitril.

Der Komplex **5.40** stellt den ersten und einzigen erhaltenen vierfach funktionalisierten Komplex dieser Arbeit dar. Komplex **5.40** wurde aus Gold(I)-Carbenkomplex **4.15** und Imidazoliumsalz **2.28** hergestellt. Der Erfolg der Synthese konnte mittels HRMS- und NMR-Daten bestätigt werden. Während der Synthese fielen neben **5.40** auch die homoleptischen Bis-NHC-Komplexe **5.5** und **5.7** an. Es war möglich **5.5** vollständig und **5.7** größtenteils abzutrennen. Eine vollständig reine Probe von **5.40** konnte jedoch nicht erhalten werden. Ein Grund für das Anfallen der homoleptischen Bis-NHC-Komplexe könnte die sterische Hinderung des



5.40

Komplexes sein. Alle vier *N*-Substituenten weisen einen gewissen sterischen Anspruch auf, sodass dies die Bildung von **5.40** stören könnte. Eine Möglichkeit die Bildung von Nebenprodukten zu vermeiden wäre gewesen, Komplex **4.15** zu einer Lösung von **2.28** zuzutropfen, sodass der homoleptische Komplex **5.5** nicht gebildet werden kann. Die geringe Ausbeute lässt sich auf die Trennversuche der entstandenen Komplexe zurückführen. Vorhandene Daten waren allerdings ausreichend um **5.40** zu charakterisieren. Die carbenischen Kohlenstoffe sind im ^{13}C -NMR-Spektrum bei 186.2 ppm (**4.14**) und bei 185.5 ppm (**2.28**) zu beobachten. Die ^{13}C - ^{31}P -Kopplungen sind identisch zu denen bei **2.3** beschriebenen Kopplungen. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist das Signal bei 24.74 ppm zu beobachten. Die Zuordnung der ^1H -Signale erfolgte mittels 2D-Spektren. Von **5.40** konnte keine Kristallstruktur erhalten werden.

2.5.3 Zusammenfassung der Synthesen

Werden alle hergestellten 38 Bis-NHC-Komplexe betrachtet, zeigt sich eine große Spanne an erreichten Ausbeuten. Die niedrigste Ausbeute nimmt dabei Komplex **5.33** mit 2 % ein, die höchste Ausbeute Komplex **5.2** mit 98 %. Unter den heteroleptischen Bis-NHC-Komplexen stellen die Komplexe **5.17**, **5.23** und **5.30** mit je 96 % das obere Ende der erreichten Ausbeuten dar. Es lässt sich dabei kein klarer Trend in den Ausbeuten beobachten. Niedrige Ausbeuten sind oftmals auf verlustreiche Umkristallisationen zurückzuführen. Weiterhin zeigten Glukosederivate stets eine niedrige Ausbeute, unabhängig von weiteren Substitutionen der Imidazoliumsalze. Während der Synthesen zeigte sich, dass oft schon geringe Verunreinigungen im eingesetzten Mono-NHC-Komplex zu drastischen Verringerungen der Ausbeute führen konnten. Gegen Verunreinigungen in Imidazoliumsalzen erwies sich die Methanol-Variante der schwache-Basen-Route jedoch meist als sehr resistent.

Tabelle 21: Zusammenfassung der Daten der Bis-NHC-Gold(I)-Komplexe

	Ausbeute [%]	$\delta^{13}\text{C}$ Carben [ppm]		Bindungslängen C-Au [Å]		C-Au-C Winkel [°]	Torsionswinkel [°]
Homoleptische Komplexe							
5.1	84	185.3		2.023	-	180	0
5.2	98	184.0		2.019	2.007	174.78	38.2
5.3	50	185.7		2.007	2.010	178.40	51.0
5.4	86	183.4		2.007	-	180	0
5.5	32	186.3		-	-	-	-
5.6	89	184.8		2.011	2.012	178.90	25.78
5.7	13	184.7		2.028	2.029	171.41	56.06
Heteroleptische Komplexe							
5.8	38	183.4	186.4	2.025	2.026	178.32	43.58
5.9	89	187.1	182.5	-	-	-	-
5.10	17	187.6	182.7	2.013	2.016	178.81	5.47
5.11	77	186.8	182.3	-	-	-	-
5.12	88	187.5	183.5	2.007	2.004	176.36	13.14
5.13	85	186.4	185.0	-	-	-	-
5.14	62	186.7	182.5	2.009	2.008	178.09	34.43

5.15	27	186.3	184.9	2.046	1.993	177.90	40.91
5.16	53	186.4	182.5	-	-	-	-
5.17	84	186.5	182.4	-	-	-	-
5.18	96	185.5	184.5	-	-	-	-
5.19	58	187.7	182.2	-	-	-	-
5.20	99	187.8	182.5	2.017 2.010	2.013 2.015	177.51 174.08	39.44 17.73
5.21	88	186.6	181.9	-	-	-	-
5.22	88	187.6	182.4	-	-	-	-
5.23	75	186.5	182.3	2.024	2.015	178.23	54.22
5.24	70	187.5	183.3	-	-	-	-
5.25	96	187.9	184.2	-	-	-	-
5.26	6	187.2	183.8	-	-	-	-
5.27	49	187.2	182.3	-	-	-	-
5.28	58	187.5	182.7	-	-	-	-
5.29	81	186.9	184.5	-	-	-	-
5.30	50	185.4	181.2	2.018	2.013	179.17	13.28
5.31	96	187.1	181.7	-	-	-	-
5.33	82	185.7	185.5	2.029	2.018	179.50	33.60
5.36	93	184.9	184.8	-	-	-	-
5.37	30	185.4	184.2	-	-	--	
5.38	87	184.1 183.8	183.9 183.6	-	-	-	-
5.39	71	184.2	183.6	2.021	2.022	172.95	25.01
5.40	3	186.2	185.5	-	-	-	-

Anmerkung: Spalte 3 enthält, falls vorhanden, die Daten der **IMes** Einheit eines Komplexes.

Ein Vergleich der NMR-Daten zeigt in ^{13}C -Spektren einige Ähnlichkeiten der einzelnen Komplexe, welche Lösungsmittel unabhängig beobachtet werden konnten. So ist zu beobachten, dass das Signal des Carbenkohlenstoffs der Komplexe, welche eine **IMes** Einheit beinhalten, immer im Bereich von 185 – 188 ppm befindet, mit der Ausnahme von Komplex **5.8**, bei welchem sich der

Carbenkohlenstoff der **IMes** Einheit bei 183.4 ppm beobachten lässt. Die Zuordnung der Signale der sehr ähnlichen **IMes** und **IPr** Liganden konnte eindeutig anhand des ^1H - ^{13}C -HMBC-Spektrums vorgenommen werden. Werden die nicht-**IMes** Liganden betrachtet, lässt sich ein Unterschied zwischen homo- und heteroleptischen Komplexen feststellen. Die ^{13}C -Signale der carbenischen Kohlenstoffe der homoleptischen Komplexe liegen in einem Bereich von 183.4 ppm bis 186.3 ppm. Die Signale der heteroleptischen, nicht **IMes**-seitigen Signale liegen zwischen 181.2 ppm und 186.4 ppm, wobei nur Komplex **5.8** und **5.13** die 185.0 ppm überschreiten. Werden die vergleichbaren homo- und heteroleptischen Komplexe (**5.1** & **5.10**, **5.2** & **5.14**, **5.4** & **5.15**, **5.5** & **5.19**, **5.6** & **5.16** sowie **5.7** & **5.31**) betrachtet, kann beobachtet werden, dass die carbenischen Kohlenstoffe der heteroleptischen Komplexe, trotz gleicher Imidazoleinheit um 1.5 ppm bis 3.0 ppm weniger tieffeldverschoben sind, als die der homoleptischen Komplexe. Dies deutet auf einen Einfluss der **IMes** Einheit hin, welche diese Tieffeldverschiebung bewirken könnte. Werden die weiteren asymmetrischen Komplexe mit betrachtet weisen die carbenischen Kohlenstoffe ein breites Spektrum an chemischer Verschiebung im Bereich von 181.2 ppm (**5.30**) bis 185.5 ppm (**5.40**) auf.

Werden die vorhandenen Kristallstrukturen betrachtet, lassen sich Gold-Kohlenstoff Bindungslängen in einem Bereich von 1.993 Å (**5.15**) und 2.046 Å (**5.15**) beobachten. Interessanterweise liegen diese beiden Extreme des Bindungslängenbereiches beide beim selben Komplex vor. Mit drei Mesityleinheiten und einer Propyl-Triphenylphosphoniumeinheit verfügt **5.15** über sterisch sehr anspruchsvolle Substituenten, welche für die Verzerrung der Bindungslängen verantwortlich sein könnten.

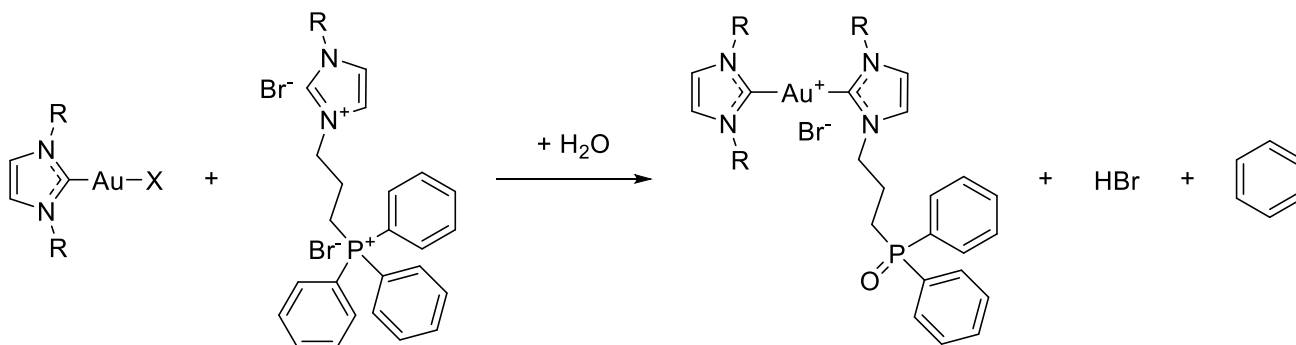
Die Bindungswinkel der Komplexe, mit einer Struktur ohne Inversionszentrum, befinden sich in einem Bereich von 172.95 ° (**5.39**) und 179.50 ° (**5.33**). Der Bindungswinkel von **5.39** lässt sich dabei durch mögliche intramolekulare Wechselwirkungen erklären, welche die C-Au-C-Achse praktisch verbiegen. Weiterhin können die Torsionswinkel der Imidazolringe innerhalb der Komplexe ohne Inversionszentrum betrachtet werden. So bilden diese eine Spanne von 5.47 ° (**5.10**) bis hin zu 54.22 ° (**5.23**). Es scheint dabei keine direkten Zusammenhänge mit dem sterischen Anspruch der *N*-Substituenten zu geben, da selbst bei der selben Verbindung im selben Kristall starke Abweichungen im Diederwinkel auftreten können (**5.20** mit zwei Moleküleinheiten pro Kristallstruktur und Winkeln von 39.44 ° und 17.73 °).

2.5.4 Eigenschaften der Komplexe

Stabilität

Die Stabilität gegenüber der Atmosphäre, Feuchtigkeit und Temperatur wurde nicht genauer untersucht, jedoch zeigten die meisten Komplexe auch nach mehreren Wochen unter Standardbedingungen keine Anzeichen von einem Zerfall auf.

Jedoch ist im Zuge der Synthesen beobachtet worden, dass bei verschiedenen TPP-haltigen Komplexen ein Diphenylphosphanoxid Nebenprodukt entsteht. Dieses ist sowohl in Massenspektren zu beobachten, als auch in ^{31}P -NMR-Spektren. Im ^{31}P -Spektrum ist das Signal bei etwa 30 ppm zu beobachten, was sich mit vergleichbaren Systemen in der Literatur deckt^[116]. Teilweise kann dies in Massenspektren durch Fragmentierung bei der Ionisierung erklärt werden. Es kann angenommen werden, dass die Entstehung des Diphenylphosphanoxid Nebenproduktes durch den Einfluss von Wasser begünstigt wird. Mit einem Äquivalent Wasser kann ein TPP zu einem Diphenylphosphanoxid, einem Benzol und einem HBr umgesetzt werden. Wurden TPP-haltige Komplexe unter inerten Bedingungen hergestellt, konnte keine Bildung des Diphenylphosphanoxid Nebenproduktes beobachtet werden, was diese Vermutung stützt.



Schema 15: Eliminierung eines Phenylrings der TPP-Einheit

Löslichkeit

Es wurden keine genaueren Lösungsmittelstudien durchgeführt, jedoch ließen sich im Verlaufe der Synthesen einige Trends zu Löslichkeit der Komplexe beobachten.

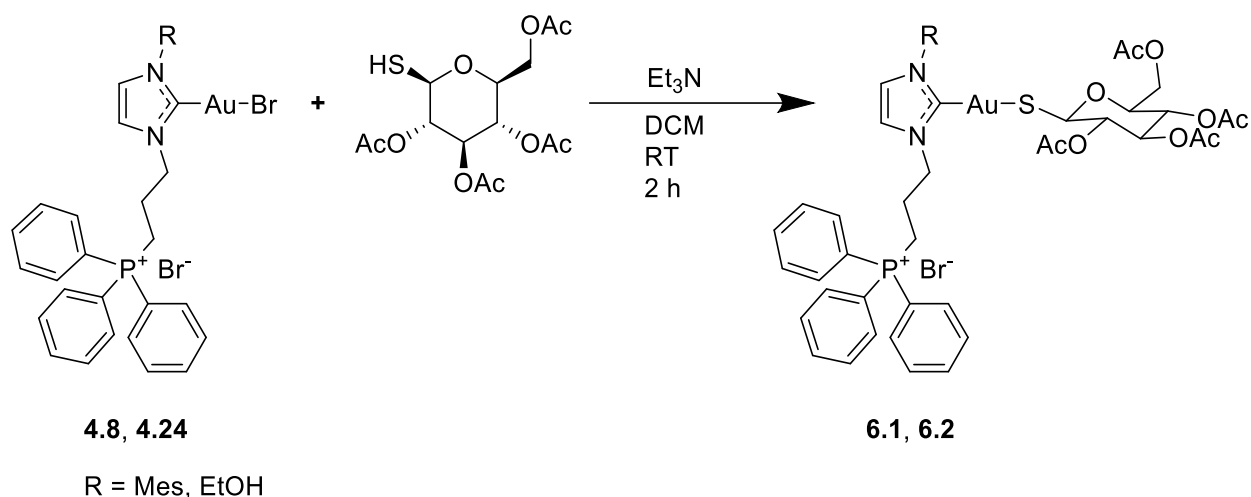
So zeigte sich, dass alle TPP-haltigen Komplexe eine geringe Löslichkeit in Aceton aufweisen. Besonders Bis-NHC-Komplexe sind oft nicht löslich in Aceton. Diese Eigenschaft kann zu Problemen bei der Synthese und Verringerungen der Ausbeute bei Mono-NHC-Komplexen führen, wenn diese über die schwache-Basen-Route in Aceton hergestellt werden.

Weiterhin zeigte sich, dass sowohl Sulfonat- als auch Carbonsäuregruppen die Wasserlöslichkeit von Komplexen so weit erhöhen, dass die Komplexe oft in geringen Mengen Wasser (< 1 mL) gelöst werden konnten. Dafür reduzieren sie die Löslichkeit in weniger polaren Lösungsmitteln wie Aceton oder Dichlormethan.

Bis-NHC-Komplexe, die eine TPP-Einheit beinhalten, weisen bereits unabhängig von anderen Substituenten eine geringe Wasserlöslichkeit auf, was auf die ionischen Eigenschaften der Komplexe zurückzuführen ist.

2.6 Gold(I)-NHC-Thiolate

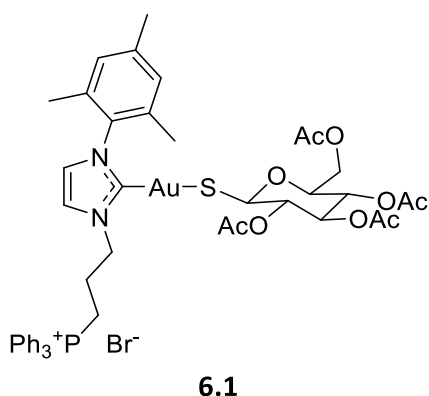
Neben den bisher beschriebenen Gold(I)-Mono- und -Bis-NHC-Komplexen wurden 2 Gold(I)-NHC-Thiolatkomplexe (**Tabelle 23**) als NHC-Analoga zu Auranofin hergestellt. Die Synthese erfolgte nach Baker *et al.*^[70] (**Schema 17**).



Schema 17: Reaktionsschema der Gold(I)-NHC-Thiolate

Tabelle 23: Die Komplexe 6.1 & 6.2

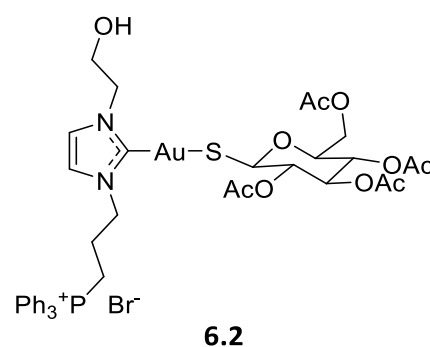
	Carbenkomplex	Aus- beute [%]		Carbenkomplex	Aus- beute [%]
6.1		30	6.2		14



Komplex **6.1** wurde aus dem Gold(I)-NHC-Komplex **4.8** hergestellt. Die Wahl fiel auf **4.8**, da dieser Komplex über eine TPP-Gruppe verfügt, welche als vergleichbar zu Triethylphosphan-Gruppe von Auranofin angesehen wurde. Das Entstehen des Komplexes konnte mittels NMR- und HRMS-Daten bestätigt werden. Das Signal im ^{31}P -Spektrum ist bei 23.58 ppm zu beobachten. Der carbenische Kohlenstoff ist bei 183.8 ppm im ^{13}C -

Spektrum zu beobachten und ist damit eher vergleichbar mit einem Bis-NHC-Komplex als mit **4.8**, wo der Kohlenstoff bei 169.4 ppm bzw. 174.1 ppm zu beobachten ist. Dies lässt vermuten, dass die Tieffeldverschiebung von ca. 170 ppm zu über 180 ppm eher auf den Verlust des elektronenziehenden Halogenids zurückzuführen ist. Schwefel hat eine mit Kohlenstoff vergleichbare Elektronegativität (C: 2.5 nach Allred-Rochow, 2.55 nach Pauling; S: 2.44 nach Allred-Rochow, 2.58 nach Pauling), weshalb angenommen werden kann, dass dies für die vergleichbaren Verschiebungen verantwortlich ist. Es ist mit Hilfe des ^1H - ^{13}C -HMBC-Spektrums zu beobachten, dass die *ortho*-CH₃-Gruppen des Mesitylsubstituenten nicht wie bisher beobachtet als ein Signal, sondern als zwei Signale vorliegen. Dies lässt auf eine eingeschränkte Rotation des Mesitylrings aufgrund von sterischer Hinderung schließen. Die relativ geringe Ausbeute von 30 % lässt sich mit einer verlustreichen Umkristallisation erklären. Eine höhere Ausbeute konnte vermutlich mittels einer säulenchromatographischen Reinigung erzielt werden. Die Synthese zeigt keine Anfälligkeit gegenüber Wasser. Weiterhin konnte keine Instabilität der Acetyl-Schutzgruppen der Thio-Aceto-Glukose beobachtet werden. Es konnte keine Kristallstruktur von **6.1** erhalten werden.

6.2 wurde aus dem Komplex **4.24** hergestellt. **4.24** wurde als zweite Ausgangsverbindung für einen Thiolatkomplex aus praktischen Gründen gewählt, **4.24** kann in guter Ausbeute gewonnen werden und verfügt über zwei funktionalisierte Substituenten, namentlich eine TPP- und eine Hydroxygruppe. Die Synthese wurde identisch zu **6.1** durchgeführt und konnte mittels NMR-



und HRMS-Daten als erfolgreich bestätigt werden. Die geringe Ausbeute von 14 % lässt sich erneut mit einer verlustreichen Umkristallisation erklären. Das ^{31}P -Spektrum zeigt ein Signal bei 24.27 ppm. Im ^{13}C -Spektrum kann der carbenische Kohlenstoff bei 182.4 ppm beobachtet werden. Von **6.2** konnte keine Kristallstruktur erhalten werden.

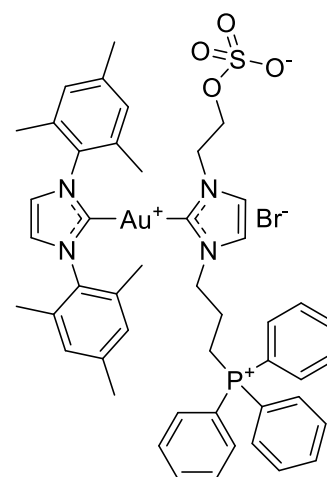
2.7 Modifikation von Gold(I)-NHC-Komplexen

Neben der Synthese von Gold(I)-NHC-Komplexen aus Imidazoliumsalzen und Gold(I)-Vorläuferverbindungen, wurden auch Versuche zur weiteren Modifikation von bereits vorhandenen Gold(I)-NHC-Komplexen durchgeführt.

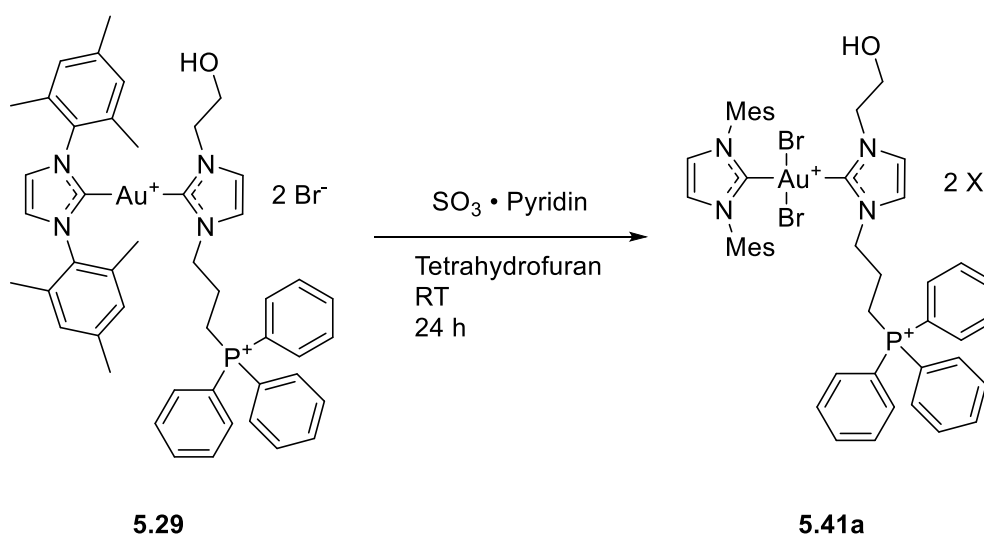
2.7.1 Einführung eines Schwefelsäureesters:

Zur Erhöhung der Wasserlöslichkeit der synthetisierten Komplexe wurde versucht, eine im Komplex enthaltene Hydroxygruppe zu einem Schwefelsäureester umzusetzen. Zunächst wurde dies mit Komplex **5.30** versucht.

Es wurde ein Schwefeltrioxid-Pyridin-Komplex verwendet, um die Veresterung zu erreichen. Dies hatte nicht den gewünschten Effekt. Die beobachtete Reaktion ist in **Schema 18** dargestellt.



5.41



Schema 18: Beobachtete Reaktion bei der Synthese von **5.41**

Statt eines Schwefelsäureesters wurde die Gold(III)-Variante von **5.30** erhalten. Die Entstehung des Gold(III)-Komplexes ist im ^1H - ^{13}C -HMBC-Spektrum zu beobachten.

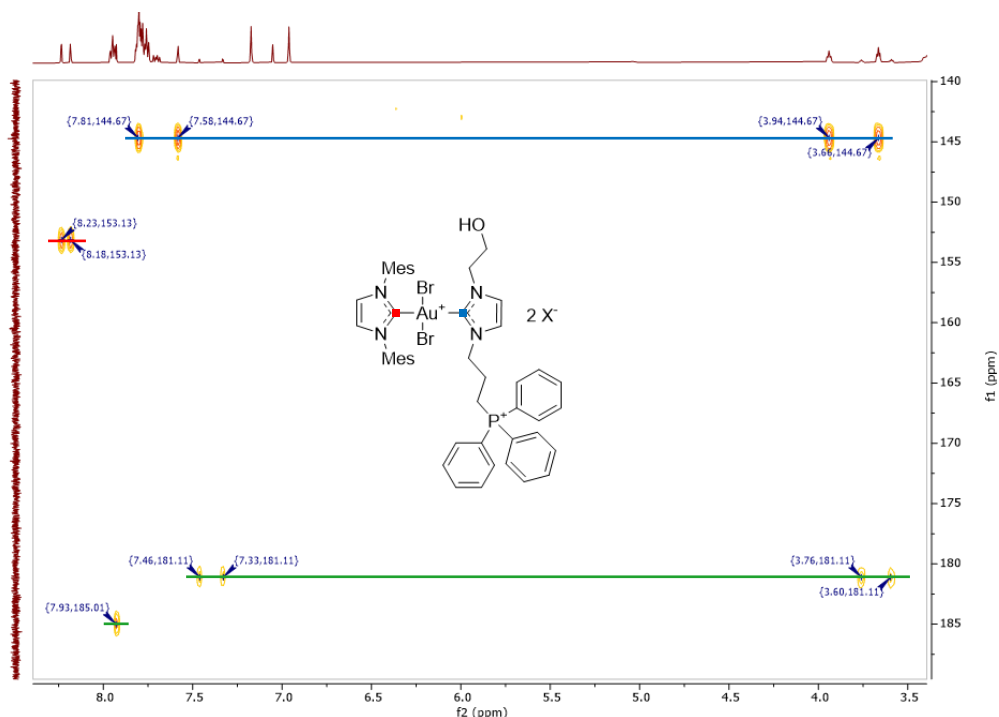


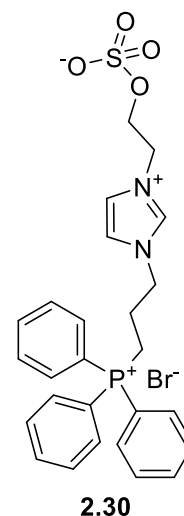
Abbildung 60: Ausschnitt des HMBC-Spektrums von **5.41a**. Farblich markiert die Kreuzsignale der Carbenkohlenstoffe: **5.41a** (rot&blau) und **5.30** (grün)

Die Intensität des aufgenommenen ^{13}C -Spektrums ist nicht ausreichend, um die carbenischen Kohlenstoffe zu beobachten, jedoch sind sie eindeutig als Kreuzsignale im HMBC-Spektrum (**Abbildung 60**) zu beobachten. Sie befinden sich bei 144.7 ppm und bei 153.1 ppm (**IMes**). Da kein vollständiger Umsatz stattgefunden hat, sind auch weiterhin die Signale des Gold(I)-Komplexes zu beobachten. Die Verschiebungen der Signale bei **5.41** stimmen grundsätzlich mit in der Literatur beschriebenen Bereichen für Gold(III)-NHC-Bromid-Komplexen überein^[117]. Das aufgenommene MS-Spektrum weist zwei beobachtbare Signale auf: 458.19 (**5.30**) und 538.11 (**5.41**). Es kann daher angenommen werden, dass die Reaktion so abgelaufen ist, wie in **Schema 18** beschrieben. Es kann nicht mit Sicherheit angenommen werden, welche(s) Anion(en) bei **5.1a** vorliegt/vorliegen, jedoch liegt die Vermutung nahe, dass es sich um ein Sulfatanion handelt.

Es wurde weiterhin überprüft, wie die Reaktion abläuft, wenn **5.30** nicht als Bromid vorliegt. Dazu wurde **5.30** in einem Acetonitril/Wasser Gemisch gelöst und mit einer wässrigen Ammonium-Hexafluorophosphat Lösung behandelt. Die Hexafluorophosphat Variante von **5.30** wurde anschließend erneut versucht mit dem Schwefeltrioxid Pyridin Komplex umzusetzen. Dabei konnte keine Reaktion beobachtet werden.

Anschließend wurde versucht, das korrespondierende Imidazoliumsalz **2.27** zum Schwefelsäureester umzusetzen. Dies wurde erneut mit dem Schwefeltrioxid Pyridin Komplex probiert.

Im Gegensatz zum Carbenkomplex konnte beim Imidazoliumsalz mit dieser Methode der gewünschte Schwefelsäureester erhalten werden. Dies wird durch HRMS-Daten und Vergleich der NMR-Daten mit denen von **2.27** bestätigt. Es war jedoch auch unter Vakuum nicht möglich letzte Pyridin-Reste aus der Reaktionsmischung zu entfernen. Eine weitere Umsetzung von **2.30** mit Gold(I)-Tetrahydrothiophen-Bromid oder mit Gold(I)-IMes-Chlorid mittels der schwache-Basen-Route führte jedoch nicht zu einem Carbenkomplex.

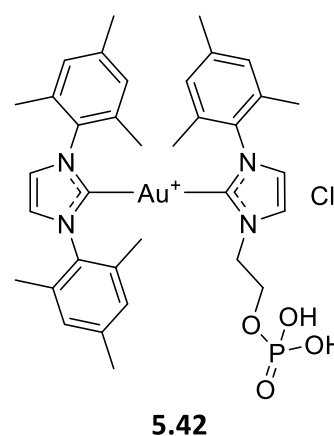


Es wurde weiterhin versucht den Carbenkomplex **5.16** mittels Sulfurylchlorid zu einem Schwefelsäureester umzusetzen. Die Reaktion verlief erfolglos. Daraufhin wurde die Umsetzung zu einem Schwefelsäureester als Modifikation von Gold(I)-Carbenkomplexen nicht weiter verfolgt.

Eine weitere Untersuchung von **2.30** könnte jedoch zu einem solchen Carbenkomplex führen. Eine Möglichkeit wäre die Synthese eines Silber(I)-Carbenkomplex mit einer anschließenden Transmetallierung zum Gold(I)-Carbenkomplex.

2.7.2 Einführung eines Phosphorsäureesters:

Als Alternative zu einem Schwefelsäureester, sollte eine Hydroxygruppe in einem Gold(I)-Carbenkomplex zu einem Phosphorsäureester umgesetzt werden. Dafür wurde nach einer Vorschrift von Howson *et al.* Phosphorylchlorid verwendet^[118]. Um ungewünschte Nebenreaktionen zu vermeiden, so wie sie bei **5.41** beobachtet wurden, wurde die Reaktion nur mit **5.16** versucht. Die Reaktion in Trimethylphosphat führte dabei zum Carbenkomplex **5.42**, jedoch konnte das Trimethylphosphat aus der Reaktionsmischung nicht mehr ohne Zersetzung des Komplexes entfernt werden. Die Reaktion wurde daher lösungsmittelfrei wiederholt und anschließend mit Wasser beendet.



NMR-Daten zeigen ein ^{31}P -Signal bei 0.90 ppm, was eine typische Verschiebung für einen Phosphorsäureester ist^[119]. Im ^1H -Spektrum ist keine Aufspaltung der Signale der CH_2 -Gruppen mehr zu beobachten. MS-Daten zeigen keinen Hinweis auf das Produkt, weder im positiven, noch im negativen Aufnahmefokus konnte **5.42** beobachtet werden. Jedoch konnte von **5.42** eine Kristallstruktur erhalten werden (**Abbildung 61**).

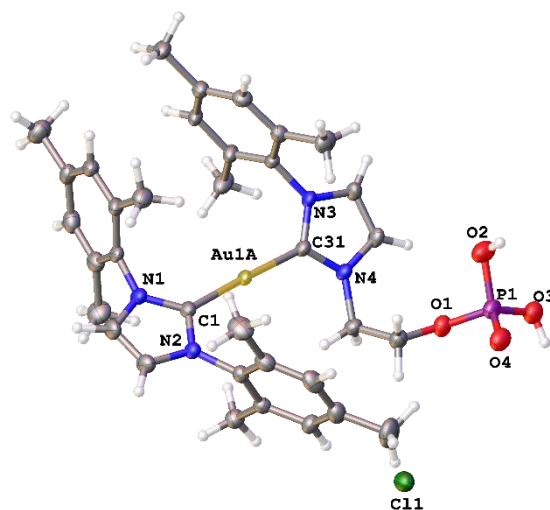


Abbildung 61: Molekülstruktur von **5.42**, Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt

Das Kristallsystem ist monoklin, die Raumgruppe ist $\text{P2}_1/\text{n}$. Der C1-Au1A Abstand beträgt 2.015 Å, der C31-Au1A Abstand beträgt 2.012 Å. Der C1-Au1A-C31

Winkel beträgt 177.736°. Die Imidazolringe stehen in einem Winkel von 30.426° zueinander. Im Kristall liegt **5.42** als HCl Addukt vor. Als Chloridquelle kann dabei das Phosphorylchlorid angenommen werden. O2 und O3 liegen protoniert vor. Die O-P Abstände betragen: 1.579 Å (O1-P1), 1.550 Å (O2-P1), 1.539 Å (O3-P1) und 1.485 Å (O4-P1). Es zeigt sich damit deutlich, dass die Doppelbindung im Phosphat bei O4 zu verorten ist. Der Kristall enthält vier Äquivalente Wasser.

Da die Reaktion erfolgreich verlief, wurde überprüft, ob die Reaktion auch mit dem Gold(I)-Mono-NHC-Komplex **4.10** durchgeführt werden kann. Die Reaktion führte zu keinem Ergebnis.

Die Reaktion wurde ebenfalls mit dem Imidazoliumsalz **2.9** durchgeführt. Statt dem erwarteten Phosphorsäureester wurde bei dieser Reaktion jedoch die Umsetzung der Hydroxygruppe zum Bromalkan beobachtet. HRMS- und NMR-Daten bestätigen dies. Um das neue Produkt, **2.31**, zu erhalten wurde die wässrige Reaktionsmischung mit wässriger Ammonium-Hexafluorophosphat Lösung versetzt. Die drei Protonen am Imidazoliumring sind im ^1H -NMR als die typischen Triplets zu beobachten. Von **2.31** konnte eine Kristallstruktur erhalten werden (**Abbildung 62**). Das Kristallsystem ist monoklin, die Raumgruppe $\text{C2}/\text{c}$. Der C-Br1 Abstand beträgt 1.935 Å.

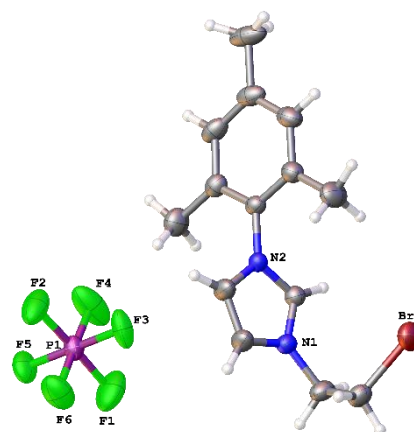
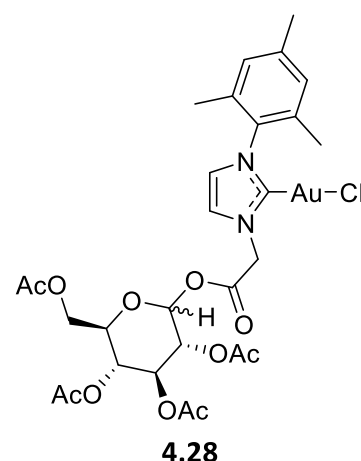


Abbildung 62: Molekülstruktur von **2.31**, Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt

2.7.3 Einführung von Tetra-Acetyl-Glukose:

Es wurde weiterhin versucht, an Komplex **4.7** eine Tetra-Acetyl-Glukoseeinheit mittels einer klassischen Veresterung einzuführen. So wurde **4.7** unter klassischen Steglich-Bedingungen mit *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid und 4-(Dimethylamino)pyridin^[120] mit 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glukopyranose umgesetzt, um den Glukoseester **4.28** zu erhalten. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch aufgearbeitet, um entstandenen *N,N'*-Dicyclohexylharnstoff sowie entstandene Nebenprodukte zu entfernen. Das Produkt konnte massenspektrometrisch als sein Natrium-Addukt beobachtet werden. NMR-Spektroskopisch lässt sich das Produkt nicht zweifelsfrei identifizieren.



Weiterhin wurde versucht die Acetylschutzgruppen von **4.28** zu entfernen. Dabei ließ sich jedoch nur die Rückreaktion zu **4.7** beobachten. Der entstandene Glukoseester ist also wahrscheinlich weniger stabil als die Acetylesther, womit es nicht möglich ist, die Schutzgruppen zu entfernen. Auf Grund dieser Problematik wurden 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glukopyranosyl-Imidazole (**2.12**, **2.21**, **2.28**) einer Veresterung vorgezogen.

2.8 Biologische Tests

Im Zuge dieser Arbeit wurden einige ausgewählte Substanzen auf ihre zytotoxischen Eigenschaften getestet. Die Tests dafür wurden an HEPG2 Leberkarzinom Zellen und an A2780 Ovarialkarzinom Zellen sowie an deren *cis*-Platin resistenten A2780cis Variante durchgeführt. Die Tests der HEPG2 Zellen wurden dabei an der Bergischen Universität Wuppertal im Arbeitskreis von Prof. Dr. Julia Bornhorst durchgeführt, die Tests der A2780 & A2780cis Zellen am Tiroler Krebsforschungsinstitut in Innsbruck, Österreich, bei Asoz. Prof. Dr. Brigitte Kircher. Die Tests wurden von geschulten Personen durchgeführt.

Insgesamt wurden 14 Substanzen an HEPG2 und 6 Substanzen an A2780 & A2780cis getestet.

2.8.1 Zytotoxizität von Imidazoliumsalzen

Es wurden 3 Imidazoliumsalze, **2.3**, **2.6** und **2.8** auf ihre Zytotoxizität an HEPG2 Zellen getestet.

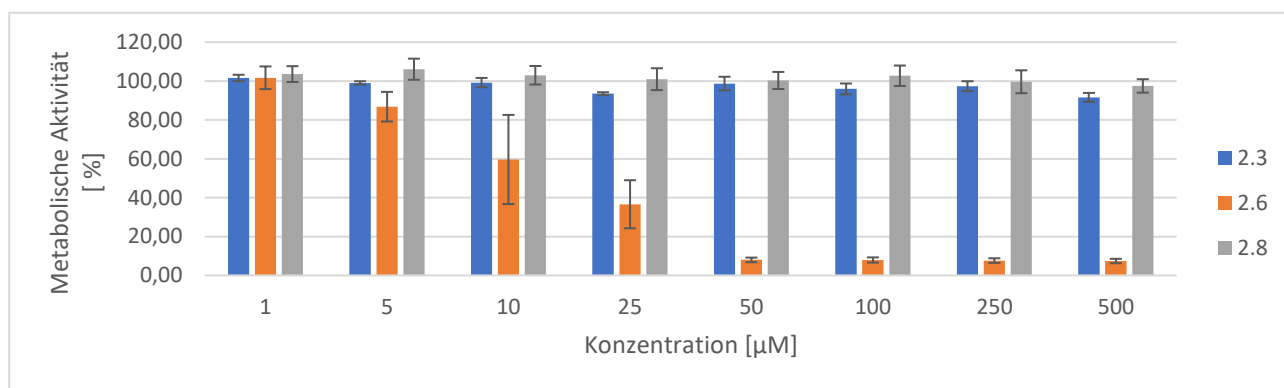


Abbildung 63: Metabolische Aktivität der HEPG2 Zellen nach Exposition mit **2.3**, **2.6** und **2.8**

Dabei zeigte sich, dass die Imidazoliumsalze **2.3** und **2.8** keine Zytotoxizität gegen HEPG2 Zellen aufweisen (**Abbildung 63**). **2.6** hingegen zeigte eine nennenswerte Zytotoxizität ($IC_{50} = 14.2 \pm 6.56 \mu M$). Die ist wahrscheinlich auf die vorhandene Anthracenylgruppe zurückzuführen. Diese Information kann für Vergleichszwecke genutzt werden und bestätigen, dass vorhandene Zytotoxizität nicht auf Substituenten der Imidazoliumsalze sondern das Gold in einem Gold(I)-NHC-Komplex zurückzuführen ist. Daher können Komplexe mit Anthracenylgruppe für HEPG2 Zellen als ungeeignet betrachtet werden, da ihre Toxizität bereits vom Liganden herrührt.

2.8.2 Zytotoxizität von Gold(I)-Komplexe gegen HEPG2 Zellen

Weiterhin wurden 11 Gold(I)-Komplexe auf ihre Zytotoxizität gegen HEPG2 Zellen getestet.

Die getesteten Komplexe wurden auf Grund ihrer strukturellen Gemeinsamkeiten, wie Hydroxygruppen, Carbonsäuregruppen und TPP-Gruppen ausgewählt. Die Komplexe zeigen dabei eine große Bandbreite an Zytotoxizität gegenüber den HEPG2 Zellen.

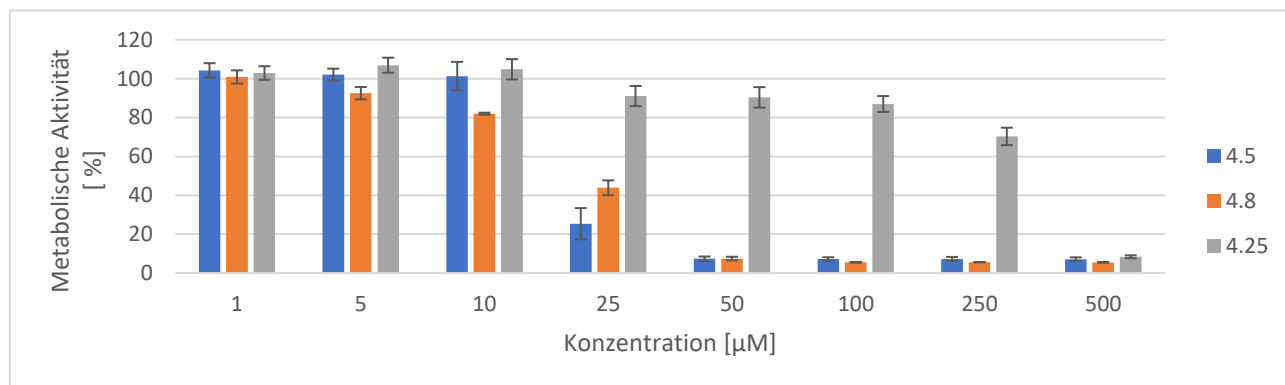


Abbildung 64: Metabolische Aktivität der HEPG2 Zellen nach Exposition mit den Komplexen 4.5, 4.8 und 4.25

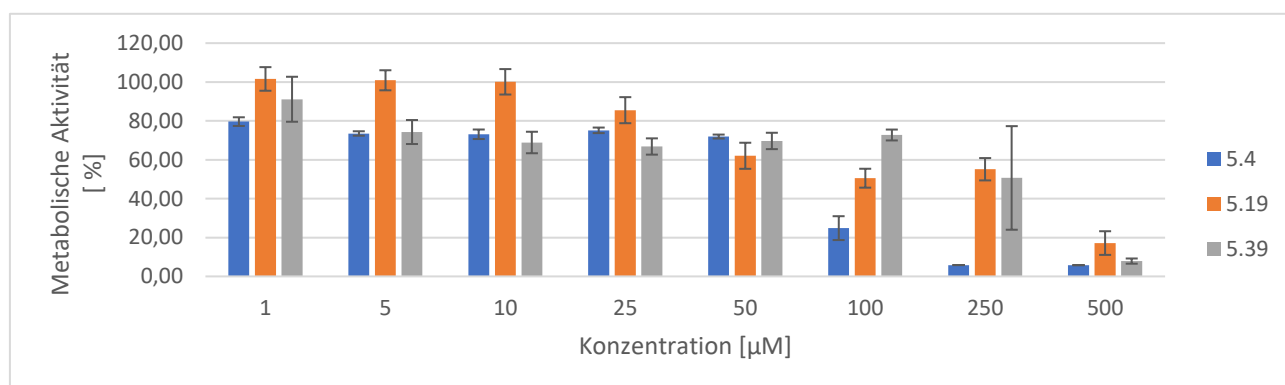


Abbildung 66: Metabolische Aktivität der HEPG2 Zellen nach Exposition mit den Komplexen 5.4, 5.19 und 5.39

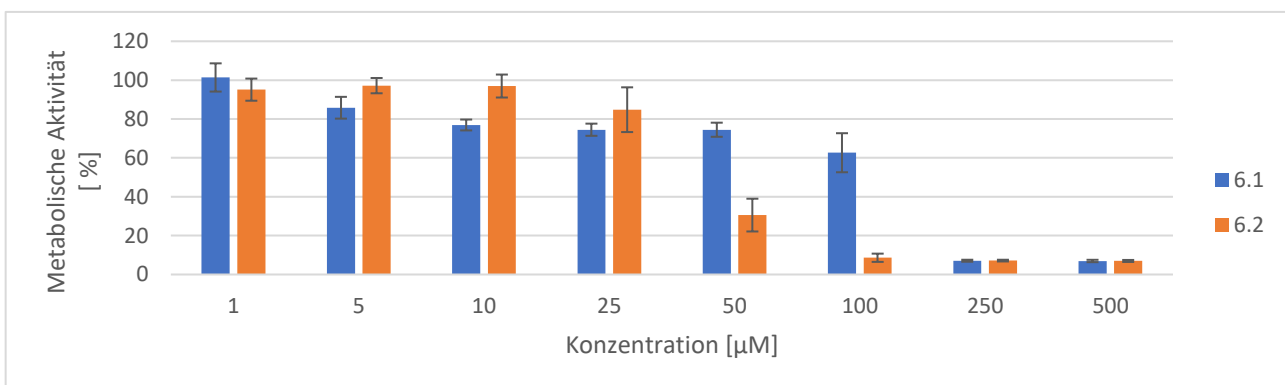


Abbildung 65: Metabolische Aktivität der HEPG2 Zellen nach Exposition mit den Komplexen 6.1 und 6.2

Tabelle 24: IC₅₀-Werte der getesteten Komplexe an HEPG2 Zellen

Komplex	IC ₅₀ [μM]	Komplex	IC ₅₀ [μM]
4.5	20.9 ± 3.4	4.8	20.9 ± 1.3
4.25	323.8 ± 15.8	5.4	72.2 ± 4.0
5.5	inaktiv	5.19	135.5 ± 37.4
5.30	inaktiv	5.35	inaktiv
5.39	194.0 ± 168.0	6.1	103.3 ± 4.3
6.2	39.8 ± 7.4		

Es zeigt sich, dass die Komplexe **4.5**, **4.8**, **5.4**, **5.19**, **6.1** und **6.2** eine eindeutige Zytotoxizität gegenüber HEPG2 Zellen haben. Die Komplexe **4.25** und **5.39** weisen eine geringe Zytotoxizität auf, wobei bei Komplex **5.39** ein sehr hoher Fehler auffällt. Dieser lässt sich auf schwankende Werte der metabolischen Aktivität im Konzentrationsbereich von 250 μM zurückführen. Wodurch diese schwankenden Werte aus-

gelöst wurden, ist nicht bekannt. Die Komplexe **5.5**, **5.30** und **5.35** weisen keine nennenswerte Zytotoxizität auf und können damit als inaktiv betrachtet werden. Die Komplexe **4.5** und **4.8** weisen die höchste Zytotoxizität auf, dabei ist jedoch bei **4.5** zu vermuten, dass diese Zytotoxizität durch die verwendete Anthracenylgruppe zustande kommt und nicht durch das Gold, da bereits das Vorläufer-Imidazoliumsalz **2.6** mit einem IC₅₀ Wert von 14.2 ± 6.56 μM stark zytotoxisch ist, während das Vorläufer-Imidazoliumsalz von **4.8**, das Salz **2.8**, nicht zytotoxisch ist.

Es ist kein Trend in der biologischen Aktivität hinsichtlich des Vorliegens der Komplexe als Mono-NHC-, Bis-NHC- oder Thiolatkomplex zu beobachten. Komplexe mit dem gleichen Liganden zeigen abhängig von ihrem Vorliegen als Mono- oder Bis-NHC-Komplex stark unterschiedliche Zytotoxizitäten, wie bei den Komplexen **4.8** und **5.5** beobachtet werden kann. Während der Mono-NHC-Komplex zu den aktivsten zählt, ist der korrespondierende Bis-NHC-Komplex vollkommen inaktiv.

2.8.3 Zytotoxizität von Gold(I)-Komplexe gegen A2780 und A2780cis Zellen

Es wurden weiterhin 6 ausgewählte Komplexe auf ihre Zytotoxizität gegen A2780 und A2780cis getestet sowie auf ihre Zytotoxizität gegen nicht maligne HS-5 Zellen.

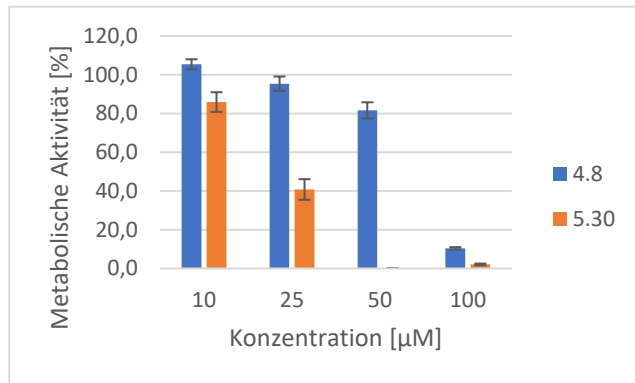


Abbildung 68: Metabolische Aktivität der A2780 Zellen nach Exposition mit 4.8 und 5.30

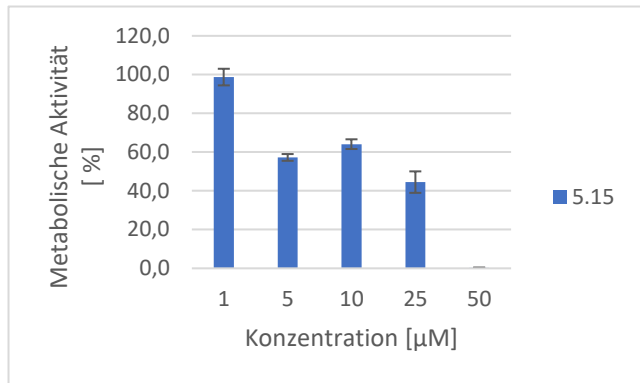


Abbildung 67: Metabolische Aktivität der A2780 Zellen nach Exposition mit 5.15

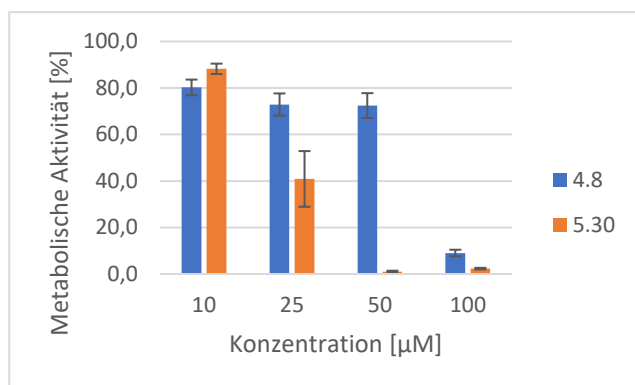


Abbildung 70: Metabolische Aktivität der A2780cis Zellen nach Exposition mit 4.8 und 5.30

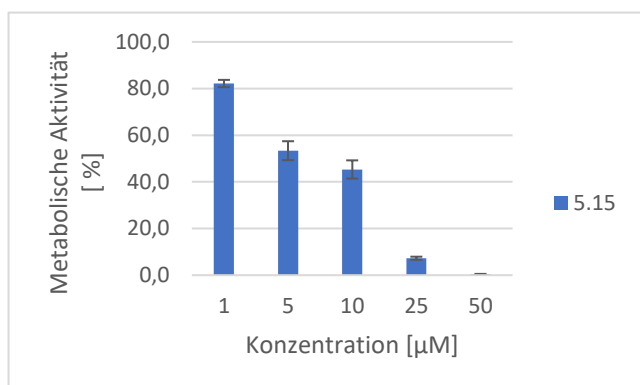


Abbildung 69: Metabolische Aktivität der A2780cis Zellen nach Exposition mit 5.15

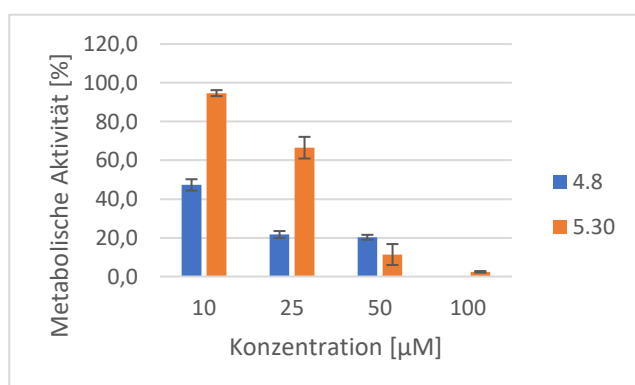


Abbildung 71: Metabolische Aktivität der HS-5 Zellen nach Exposition mit 4.8 und 5.30

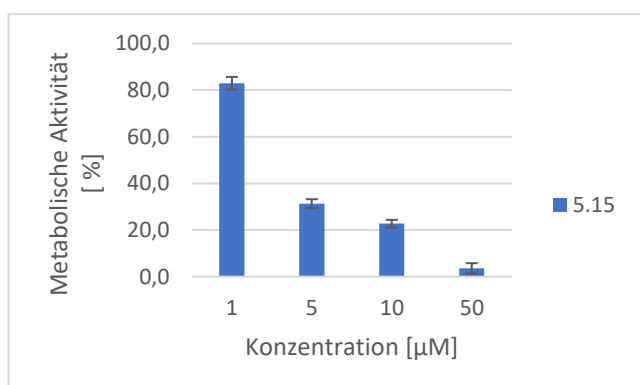


Abbildung 72: Metabolische Aktivität der HS-5 Zellen nach Exposition mit 5.15

Tabelle 25: IC₅₀-Werte der getesteten Komplexe

Komplex	IC ₅₀ [μM] A2780	IC ₅₀ [μM] A2780cis	IC ₅₀ [μM] HS-5
4.8	66.4 ± 12.9	62.3 ± 35.7	10.1 ± 2.5
4.25	inaktiv	inaktiv	inaktiv
5.15	29.1 ± 3.9	14.4 ± 4.3	19.6 ± 2.5
5.19	inaktiv	inaktiv	inaktiv
5.30	21.2 ± 8.7	21.7 ± 14.2	29.8 ± 10.9
6.2	inaktiv	inaktiv	inaktiv

Dabei zeigten die Komplexe **4.8**, **5.15** und **5.30** eine Zytotoxizität gegen alle drei Zelltypen. **4.8** zeigt jedoch die höchste Zytotoxizität bei nicht malignen HS-5 Zellen, was die Verbindung ungeeignet für therapeutische Zwecke macht. **5.15** weist eine erhöhte Zytotoxizität gegen die Cisplatin resistenten A2780 Zellen auf, bei einer geringeren Zytotoxizität gegen HS-5 Zellen. Vergleichbare Werte lassen sich bei **5.30** feststellen, wobei

bei **5.30** die Zytotoxizität gegen HS-5 und A2780cis geringer ist als bei **5.15**. Dies macht **5.15** und **5.30** zu interessanten Kandidaten als potentielle Chemotherapeutika. Dabei ist die Zytotoxizität in absoluten Werten weiterhin geringer als die von Auranofin (0.65 μM bei A2780 und 1.6 μM bei A2780cis Zellen^[121]).

2.8.4 Zusammenfassung der biologischen Untersuchungen

Es stellte sich heraus, dass einige der hergestellten Verbindungen eine nicht zu vernachlässigende Zytotoxizität gegenüber sowohl HEPG2 als auch A2780 und A2780cis Zellen aufweisen. Dabei zeigen die Komplexe **4.8** und **6.2** bei HEPG2 Zellen eine Wirkung, während die Komplexe **4.8**, **5.15** und **5.30** eine Wirkung bei A2780/A2780cis Zellen zeigen. Besonders interessant dabei sind die Komplexe **5.15** und **5.30**, da diese eine verringerte Aktivität gegenüber nicht malignen HS-5 Zellen zeigen. Komplex **5.15** zeigt außerdem eine verstärkte Wirkung gegen die Cisplatin resistenten A2780cis Zellen. Daher würden sich die Komplexe **5.15**, **5.30** sowie **6.2** für weitere biologische Studien anbieten und sollten an weiteren Zelllinien getestet werden. Es ließ sich beobachten, dass mit Ausnahme von **4.5** jeder Komplex, der eine Aktivität zeigte, auch über eine TPP-Einheit verfügte. Damit lässt sich vermuten, dass diese eine Rolle bei der Zytotoxizität der Komplexe spielt. Da sie eingeführt wurde, um eine Akkumulation in Mitochondrien zu begünstigen, kann vermutet werden, dass dies auch tatsächlich der Fall ist. Eine genauere Untersuchung der Distribution der Komplexe in einer Zelle wäre eine sinnvolle Weiterführung.

3. Fazit & Ausblick

Insgesamt wurden im Zuge dieser Arbeit 21 Imidazoliumsalze, 8 Silber(I)-NHC-Komplexe, 19 Gold(I)-Mono-NHC-Komplexe, 40 Gold(I)-Bis-NHC-Komplexe sowie 2 Gold(I)-NHC-Thiolat-Komplexe hergestellt und charakterisiert. Es wurden weiterhin 2 Gold(I)-Mono-NHC-Komplexe charakterisiert, ohne dass eine zuverlässige Syntheseroute für sie gefunden wurde, sowie ein Gold(III)-Bis-NHC-Komplex. Es konnte damit gezeigt werden, dass mittels simpler und bekannter Methoden mehrfachfunktionalisierte Gold(I)-NHC-Komplexe hergestellt werden können. Mittels der Methanol-Variante der schwache-Basen-Route lassen sich Gold(I)-Bis-NHC-Komplexe simpel und zuverlässig herstellen.

Von den hergestellten Komplexen wurden insgesamt 12 Komplexe auf ihre zytotoxischen Eigenschaften an verschiedenen Zelllinien getestet, wobei sich Komplex **4.8** als der zytotoxischste Komplex herausstellte, jedoch Komplex **5.15** größeres Potential bietet, da dieser sowohl A2780 als auch A2780cis Zellen hemmt, jedoch HS-5 Zellen weniger.

Für zukünftige Projekte bietet es sich an, weitere der vorhandenen Komplexe an malignen Zelllinien zu testen. Auch das Ausweiten der getesteten Zelllinien wäre ein anzustrebendes Ziel. Besonders die Komplexe **4.8**, **5.15** und **5.30** sowie **6.2** bieten hierfür großes Potential.

Weiterhin können aufgrund der Flexibilität der in dieser Arbeit gezeigten Syntheserouten die bisher aktiven Komplexe weiter angepasst werden, um eine Verbesserung der zytotoxischen Eigenschaften zu erreichen. Die meisten der biologisch aktiven Komplexe beinhalten eine TPP-Einheit. Obwohl die bisherige Zahl an getesteten Komplexen zu gering ist, um eine definitive Aussage zu treffen, kann angenommen werden, dass dies die Zytotoxizität der Komplexe unterstützt. Besonders Komplexe, die auf dem Imidazoliumsalzen **2.8** und **2.27** basieren, zeigen häufiger eine Zytotoxizität. Eine Kombination dieser beiden zu einem heteroleptischen Gold(I)-Bis-NHC-Komplex wäre ein interessanter nächster Schritt, vgl. **Abbildung 73**.

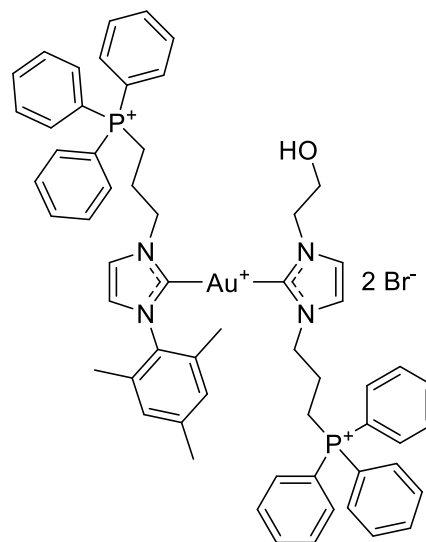


Abbildung 73: Vorgeschlagener Gold(I)-Bis-NHC-Komplex aus den Imidazoliumsalzen **2.8** und **2.27**

4. Experimentelles

4.1 Daten zu verwendeten Chemikalien und Geräten

Alle verwendeten Lösungsmittel hatten HPLC-Qualität.

Verwendete Chemikalien wurden, wenn nicht anders angegeben, kommerziell erworben und ohne weitere Überprüfung oder Aufarbeitung verwendet.

Gold(I)-Tetrahydrothiophenchlorid, Gold(I)-Tetrahydrothiophenbromid und Di-Mesityl-Imidazoliumchlorid wurden im Arbeitskreis Mohr hergestellt.

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Alle NMR-Spektren wurden auf den Geräten *Bruker Avance 400 (400 MHz)* und *Bruker Avance III 600 (600 MHz)* der Firma Bruker bei 300 K gemessen. Alle δ Verschiebungen sind in ppm angegeben und auf das verwendete deuterierte Lösungsmittel als internen Standard bezogen. Die Kopplungskonstanten J sind in Hz angegeben. Die Signalmultiplizität wurde durch die Symbole s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), p (Pentett) und m (Multipllett), sowie aus Kombinationen von diesen angegeben.

Massenspektrometrie

Alle Massenspektren wurden an einem *Bruker microTOF* mit Elektrosprayionisierungs Massenspektrometrie aufgenommen.

Röntgenkristallographie

Einkristallstrukturen wurden entweder bei 200 K an einem Rigaku XtaLab Mini, bei 150 K an einem Rigaku Oxford Diffraction Gemini Ultra mit Mo-Strahlungsquelle ($\lambda = 0.71073$ nm) oder bei 100 K an einem Bruker-AXS Kappa Mach3 APEXII mit $\text{I}\mu\text{S}$ Mikrofokus und einer Mo-Strahlungsquelle ($\lambda = 0.71073$ nm) oder bei 100 K an einem Bruker-D8 Venture mit Mo $\text{I}\mu\text{S}$ Diamond II Strahlungsquelle ($\lambda = 0.71073$ nm) aufgenommen. Datenintegration, Skalierung und empirische Absorptionskorrektur wurden mittels des CrysAlis Pro^[122], DATCOL^[123], SADABS^[124] oder APEX3^[125] Programmpakets durchgeführt. Die Strukturen wurden mittels SHELXT^[126] gelöst und mit SHELXL^{[127],[128]} verfeinert. Für Lösung und Verfeinerung der Strukturen wurde Olex2 genutzt^[129].

Thermogravimetrische Analyse/Differenzkalorimetrie

Alle Thermogravimetrischen Analysen wurden an einem Jupiter F5 simultan Thermoanalysegerät der Firma Netzsch durchgeführt.

Die Auswertung der Thermogravimetrischen Daten erfolgte mittels eines Python-Skriptes unter Zuhilfenahme von Matplotlib^[130].

Zellkulturen

Die Ovarialkarzinom-Zelllinien A2780 (Cisplatin-sensitiv) und A2780cis (Cisplatin-resistent) wurden von der Universitätsklinik für Gynäkologie der Medizinischen Universität Innsbruck zur Verfügung gestellt. Die nicht-maligne Stromazelllinie HS-5 wurde von American Type Culture Collection (ATCC, Manassas, Virginia, USA) bezogen.

Alle drei Zelllinien wurden in RPMI 1640-Medium ohne Phenolrot (PanBiotech, Aidenbach, Deutschland), ergänzt mit einer Lösung aus L-Glutamin (2 mM), Penicillin (100 U/mL), Streptomycin (100 µg/mL) (alle von Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA), sowie fetalem Kälberserum (FBS; EXIMUS Maximus, Catus Biotech, Tutzing, Germany; Endkonzentration: 10 %), bei 37 °C in einer Atmosphäre von 5 % CO₂/95 % Luft kultiviert. Zweimal wöchentlich wurden die Zellen mit frischem Medium versorgt: Der Zellrasen wurde einmal mit PBS (PanBiotech) gewaschen und dann durch eine 5-minütige Inkubation mit 1 mL Accutase (PanBiotech) von der Flaschenwand gelöst. Anschließend wurden die Zellen gezählt und mittels Zellkulturmedium auf die adäquate Kultivierungszellzahl (0.2×10^6 Zellen/mL) eingestellt. Zur Aufrechterhaltung der Cisplatinresistenz wurden die A2780cis-Zellen alle 14 Tage mit Cisplatin in einer Konzentration von 1 µM inkubiert.

Die Komplexe wurden in DMSO gelöst (Stammkonzentration: 100 mM) und bei Raumtemperatur gelagert.

Die Hepatokarzinom-Zelllinie HEPG2 wurden mittels Eagle's Minimum Essential Medium (FBS, Sigma Aldrich) kultiviert, ergänzt mit einer Lösung von 10 % fötalem Rinderserum (FBS; Sigma Aldrich), 2 % (v/v) Penicillin/Streptomycin (Sigma Aldrich) und 1 % (v/v) nicht-essenziellen Aminosäuren (NEA; Sigma Aldrich)^[131].

Analyse der metabolischen Aktivität

A2780, A2780cis und HS-5: Die exponentiell wachsenden Zellen wurden in Dreifachansätzen in 96-Well-Platten mit flachem Boden (Falcon, Becton Dickinson, Franklin Lakes, NJ, USA) mit einer Zelldichte von 1×10^4 Zellen pro 100 µL und Well ausgesät und für 24 Stunden bei 37 °C in einer 5 %

CO₂/95 % Luftatmosphäre inkubiert. Am Tag des Versuchsansatzes wurden die Komplexe mit RPMI 1640 ohne FBS auf die gewünschten dreifachen Endkonzentrationen verdünnt und dann in 50 µL zu den Zellen gegeben (Endvolumen pro Well: 150 µL). Nach einer Inkubationszeit von 72 Stunden wurde die metabolische Aktivität mittels eines modifizierten MTT-Assays (EZ4U-Kit; Biomedica, Wien, Österreich) gemäß den Herstellerangaben und unter Verwendung eines Tecan Infinite F50-Plattenlesers (Tecan) bestimmt. Um die unspezifische Färbung des FBS zu korrigieren, wurde die Mediumkontrolle von jedem Versuchsansatz abgezogen. Die metabolische Aktivität unbehandelter Zellen wurde auf 100 % normiert. Die antimetabolische Aktivität der Komplexe wurde relativ zu den unbehandelten Kontrollzellen berechnet.

HEPG2: Die Zellen wurden in 96-Well-Platten ausgesät und mit den in DMSO gelösten Substanzen für 24 h inkubiert. Als Kontrollgruppe wurden die Zellen mit reinem DMSO inkubiert um Unterscheidungen zwischen Substanz- und DMSO-induzierten Effekten zu differenzieren. Die metabolische Aktivität wurde basierend auf der Reduktion des nicht-fluoreszierenden Resazurins zu fluoreszierendem Resorufin durch Dehydrogenase lebender Zellen untersucht^[132]. Die Zellen wurden mit 5 µg/mL Resazurin (Sigma Aldrich) für 3 h bei 37 °C in Kulturmedium inkubiert. Die Fluoreszenz wurde mit einem Tecan Mikroplatten Leser (Tecan Infinite Pro M200; Ex.: 540 nm, Em.: 590 nm) detektiert.

Statistische Analysen wurden mit GraphPad Prism 10 (GraphPad) durchgeführt. Die Daten wurden als Mittelwert ± SE von je drei unabhängigen Experimenten mit mindestens je drei Wiederholungen aufgeführt und ohne weitere Überarbeitung verwendet.

4.2 Allgemeine Syntheserouten

Allgemeine Syntheseroute für Imidazoliumsalze:

Es wurde 1.0 Äquivalent eines *N*-substituierten Imidazols in Toluol oder Chlorbenzol gelöst. Anschließend wurde 1.0 – 1.1 Äquivalent eines halogenierten Alkylierungsreagenzes zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde zum Sieden erhitzt und für 24 h gerührt. Das resultierende Imidazoliumsalz wurde individuell aufgearbeitet.

Allgemeine Syntheseroute für Silber(I)-Carbenkomplexe:

Es wurden 1.0 Äquivalente eines Imidazoliumsalzes in Dichlormethan gelöst. Anschließend wurden unter Lichtausschluss etwa 0.55 Äquivalente Silber(I)oxid zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur für 24 h gerührt und anschließend über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde anschließend entfernt.

Syntheserouten für Gold(I)-Carbenkomplexe:

Route 1: Es wurde 1.0 Äquivalent eines Silber(I)-Carbenkomplexes in Dichlormethan gelöst. Anschließend wurde 1.0 Äquivalent Gold(I)-Tetrahydrothiophen-Halogenid zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für 2 h gerührt und anschließend über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde anschließend entfernt und der Komplex individuell aufgearbeitet.

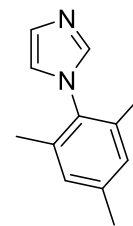
Route 2: Es wurde 1.0 Äquivalent eines Imidazoliumsalzes in Aceton gelöst. Es wurden 1.1 – 2.0 Äquivalente Kaliumcarbonat und 1.0 Äquivalent Gold(I)-Tetrahydrothiophen-Halogenid zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei 60 °C für 24 h gerührt und anschließend individuell aufgearbeitet.

Route 3: Es wurden 2.0 Äquivalente eines Imidazoliumsalzes in Methanol gelöst. Es wurden 2.0 – 3.0 Äquivalente Kaliumcarbonat und 1.0 Äquivalent Gold(I)-Tetrahydrothiophen-Halogenid zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei 65 °C für 24 h gerührt. Das Rohprodukt wurde individuell aufgearbeitet.

Route 4: Es wurden 1.0 Äquivalente eines Gold(I)-Monocarbenkomplexes und 1.0 Äquivalente eines Imidazoliumsalzes mit 1.0 – 2.0 Äquivalenten Kaliumcarbonat vermischt. Liegen bei Carbenkomplex und Imidazoliumsalz unterschiedliche Halogenide vor, wurden weiterhin 5.0 – 15.0 Äquivalente Kaliumbromid zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde mit Methanol versetzt und für 24 h bei 65 °C gerührt. Das Rohprodukt wurde individuell aufgearbeitet.

4.3 Imidazole

Für **1.2** wurden 13.5 g (1.0 Äq, 0.1 mol) 2,4,6-Trimethyl-Anillin in Methanol vorgelegt. Der Lösung wurden 16.2 mL (1.0 Äq, 0.1 mol) 30 % wässrige Glyoxallösung hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 10.7 g (2.0 Äq, 0.2 mol) Ammoniumchlorid und 16 mL (2.0 Äq, 0.2 mol) 37 % wässrige Formaldehydlösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei 65 °C gerührt. Anschließend wurden 14 mL (2.0 Äq, 0.2 mol) 85 % Phosphorsäure zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 12 h bei 65 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und die resultierende dunkelbraune Masse auf Eis gekippt. Der pH-Wert wurde mittels Kaliumhydroxidlösung auf 9 eingestellt. Die resultierende Mischung wurde fünfmal mit je 150 mL Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und anschließend zunächst mit Wasser und dann mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Entfernung des Lösungsmittels lieferte einen dunkelbraunen Feststoff. Umkristallisation aus Tetrahydrofuran lieferte 6.517 g (35 mmol, 35 %) eines beigen, kristallinen Feststoffs.

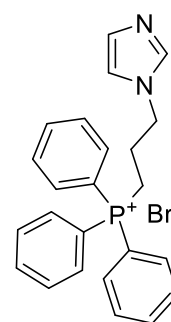


HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₁₂H₁₅N₂⁺ ([M+H]⁺) m/z = 187.1230; Gefunden m/z = 187.1233

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7.41 (t, J = 1.4 Hz, 1H, NCHN), 7.21 (t, J = 1.4 Hz, 1H, NCHCHN), 6.95 (s, 2H, CH-*meta*), 6.87 (t, J = 1.4 Hz, 1H, NCHCHN), 2.32 (s, 3H, CH₃-*para*), 1.97 (s, 6H, CH₃-*ortho*)

¹³C {H} NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 138.9 (C-*para*), 137.5 (NCHN), 135.5 (C-*ortho*), 133.5 (C-*ipso*), 129.6 (NCHCHN), 129.1 (CH-*meta*), 120.1 (NCHCHN), 21.1 (CH₃-*para*), 17.4 (CH₃-*ortho*)

1.3 wurde aus 1.285 g (11.8 Äq, 18.9 mmol) Imidazol und 749 mg (1.0 Äq, 1.6 mmol) (3-Bromopropyl)-Triphenylphosphonium-Bromid in Chlorbenzol bei 130 °C innerhalb von 24 h hergestellt. Das Lösungsmittel wurde entfernt. Anschließend wurde dem Rohprodukt gesättigte Natriumhydrogencarbonatlösung zugegeben. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 30 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Umkristallisation aus Acetonitril lieferte 258 mg (0.57 mmol, 36 %) eines farblosen Feststoffs.



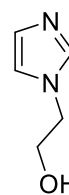
HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₂₄H₂₄N₂P⁺ (M⁺) m/z = 371.1672; Gefunden m/z = 371.1672

^1H NMR (400 MHz, MeOD- d_4) δ [ppm] = 7.93 – 7.88 (m, 3H, PPh $_3$ -*para*), 7.81 – 7.73 (m, 13H, PPh $_3$ -*ortho/-meta/NCHN*), 7.19 (t, J = 1.4 Hz, 1H, NCHCHN), 6.99 (t, J = 1.4 Hz, 1H, NCHCHN), 4.29 (t, J = 6.7 Hz, 2H, NCH $_2$), 3.47 – 3.40 (m, 2H, CH $_2$ P), 2.20 – 2.11 (m, 2H, CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$)

^{13}C {H} NMR (101 MHz, MeOD- d_4) δ [ppm] = 138.7 (NCHN), 136.5 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 3.0 Hz, PPh $_3$ -*para*), 134.8 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 10.1 Hz, PPh $_3$ -*ortho*), 131.6 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 12.7 Hz, PPh $_3$ -*meta*), 129.5 (NCHCHN), 120.7 (NCHCHN), 119.4 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 86.9 Hz, PPh $_3$ -*ipso*), 47.6 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 19.4 Hz, NCH $_2$), 25.6 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 3.4 Hz, CH $_2$ CH $_2$ CH $_2$), 20.4 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 54.1 Hz, CH $_2$ P)

^{31}P {H} NMR (162 MHz, MeOD- d_4) δ [ppm] = 23.88

1.4 wurde aus 1.0 mL (1.0 Äq, 1210 mg, 15.0 mmol) Chlorethanol und 1029 mg (1.0 Äq, 15.1 mmol) Imidazol mit 647 mg (1.1 Äq, 16.2 mmol) Natriumhydroxid in Dioxan hergestellt. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei 35 °C gerührt. Ausgefallener Feststoff wurde abfiltriert und das Lösungsmittel reduziert. Die Lösung wurde auf kaltes Ethylacetat gegeben und auf -20 °C gekühlt. Nach 24 h wurde das Ethylacetat abdekantiert und das verbliebene farblose Öl unter Vakuum getrocknet. Es wurden 172 mg eines farblosen Öls (1.5 mmol, 10 %) erhalten.

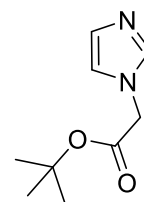


HRMS (ESI $^+$): Berechnet für C $_5$ H $_9$ N $_2$ O $^+$ ([M+H] $^+$) m/z = 113.0709; Gefunden m/z = 113.0711

^1H NMR (600 MHz, CDCl $_3$) δ [ppm] = 7.26 (s, 1H, NCHN), 6.84 (s, 1H, NCHCHN), 6.76 (s, 1H, NCHCHN), 6.23 (s, 1H, OH), 3.89 (q, J = 4.9 Hz, 2H, NCH $_2$), 3.70 (q, J = 5.2 Hz, 2H, CH $_2$ OH)

^{13}C {H} NMR (151 MHz, CDCl $_3$) δ [ppm] = 137.1 (NCHN), 128.1 (NCHCHN), 119.4 (NCHCHN), 61.0 (CH $_2$ OH), 49.8 (NCH $_2$)

1.5 wurde aus 680 mg (1.0 Äq, 10.0 mmol) Imidazol und 1.5 mL (1.1 Äq, 1.98 g, 10.15 mmol) Bromessigsäure-*tert*-butylester mit 1.40 g (1.1 Äq, 10.1 mmol) Kaliumcarbonat in Ethylacetat bei 70 °C innerhalb von 24 h hergestellt. Der Reaktionsmischung wurde Wasser zugegeben und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Es wurden 514 mg (2.8 mmol, 28 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

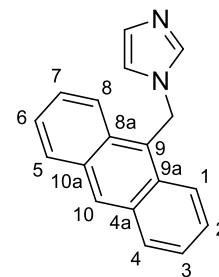


HRMS (ESI $^+$): Berechnet für C $_9$ H $_{15}$ N $_2$ O $_2^+$ ([M+H] $^+$) m/z = 183.1128; Gefunden m/z = 183.1129

^1H NMR (400 MHz, CDCl $_3$) δ [ppm] = 7.52 (s, 1H, NCHN), 7.07 (s, 1H, NCHCHN), 6.95 (s, 1H, NCHCHN), 4.59 (s, 2H, CH $_2$), 1.46 (s, 9H, CH $_3$)

^{13}C {H} NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 166.5 (COO), 138.0 (NCHN), 129.4 (NCHCHN), 120.2 (NCHCHN), 83.4 (C-*t*Bu), 49.0 (CH_2), 28.1 (CH_3)

1.6 wurde in einer Schmelze aus 680 mg (10.0 Äq, 10.0 mmol) Imidazol mit 140 mg (1.0 Äq, 1.0 mmol) Kaliumcarbonat hergestellt. Sobald sich eine homogene Schmelze gebildet hatte, wurden 223 mg (1.0 Äq, 1.0 mmol) 9-Chlormethyl-Anthracen portionsweise hinzugegeben. Die Mischung wurde für 24 h bei 110 °C gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung in Ethylacetat aufgenommen und mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Umkristallisation aus Aceton/Diethylether lieferte 230 mg (0.89 mmol, 89 %) eines orangenen Feststoffs.

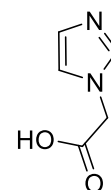


HRMS (ESI⁺): Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}^+$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) m/z = 281.1049; Gefunden m/z = 281.1047

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 8.56 (s, 1H, H10), 8.20 (dd, J = 8.8, 1.1 Hz, 2H, H1/8), 8.07 (dd, J = 8.2, 1.2 Hz, 2H, H4/5), 7.57 (ddd, J = 8.9, 6.5, 1.4 Hz, 2H, H2/7), 7.51 (ddd, J = 7.8, 6.6, 1.1 Hz, 2H, H3/6), 7.48 (t, J = 1.4 Hz, 1H, NCHN), 6.99 (t, J = 1.3 Hz, 1H, NCHCHN), 6.85 (t, J = 1.4 Hz, 1H, NCHCHN), 6.08 (s, 2H, CH_2)

^{13}C {H} NMR (151 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 137.0 (NCHN), 131.6 (C4a/10a), 131.0 (C8a/9a), 129.6 ($\text{CH}_{10}/\text{CH}_4/5$), 129.5 (NCHCHN), 127.5 ($\text{CH}_2/7$), 125.5 ($\text{CH}_3/6$), 124.8 (C9), 123.1 ($\text{CH}_1/8$), 119.0 (NCHCHN), 43.3 (CH_2)

1.7 wurde aus 681 mg (1.0 Äq, 10 mmol) Imidazol und 945 mg (1.0 Äq, 10 mmol) Chloroacetylsäure in Chloroform mit 1 mL (1.2 Äq, 980 mg, 12.4 mmol) Pyridin innerhalb von 4 h bei 60 °C hergestellt. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und das verbliebene farblose Öl wurde mit Dichlormethan und Aceton gewaschen. Umkristallisation aus Ethanol lieferte 243 mg (1.9 mmol, 19 %) eines farblosen Feststoffs.

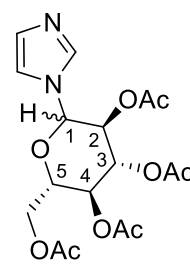


HRMS (ESI⁺): Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) m/z = 141.1022; Gefunden m/z = 141.1025

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.70 (s, 1H, NCHCHN), 7.16 (s, 1H, NCHCHN), 6.92 (s, 1H, NCHCHN), 4.83 (s, 2H, CH_2)

^{13}C {H} NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 169.7 (COO), 138.0 (NCHN), 127.1 (NCHCHN), 120.8 (NCHCHN), 47.6 (CH_2)

1.8 wurde aus 646 mg (3.3 Äq, 9.5 mmol) Imidazol und 1.211 g (1.0 Äq, 2.9 mmol) 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl- β -D-glucopyranosylbromid in Dioxan bei 110 °C in 1.5 h hergestellt. Die Reaktionsmischung wurde von ausgefallenem Imidazolbromid abgetrennt und das Lösungsmittel wurde entfernt. Das entstandene Rohprodukt wurde in Chloroform aufgenommen und mit Wasser und verdünnter Ammoniaklösung ge-



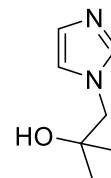
waschen. Entfernung des Lösungsmittels lieferte das Rohprodukt als beigen Feststoff. Umkristallisation aus Methanol lieferte 156 mg (0.39 mmol, 14 %) eines farblosen Feststoffs.

HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₁₇H₂₂N₂NaO₉⁺ ([M+Na]⁺) m/z = 421.1218; Gefunden m/z = 421.1219

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7.69 (s, 1H, NCHN), 7.10 – 7.09 (m, 2H, NCHCHN), 5.35 – 5.33 (m, 3H, H1/2/3), 5.26 – 5.21 (m, 1H, H4), 4.28 (dd, J = 12.6, 5.0 Hz, 1H, CH₂), 4.15 (dd, J = 12.5, 2.3 Hz, 1H, CH₂), 3.93 (ddd, J = 10.0, 5.0, 2.3 Hz, 1H, H5), 2.09 (s, 3H, CH₃), 2.06 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃), 1.88 (s, 3H, CH₃)

¹³C {H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 170.7 (COO), 170.2 (COO), 169.5 (COO), 168.8 (COO), 136.8 (NCHN), 130.2 (NCHCHN), 117.0 (NCHCHN), 83.9 (CH1/2/3), 75.1 (CH5), 73.0 (CH1/2/3), 70.8 (CH1/2/3), 67.9 (CH4), 61.8 (CH₂), 20.8 (CH₃), 20.7 (CH₃), 20.6 (CH₃), 20.3 (CH₃)

1.9 wurde aus 562 mg (1.1 Äq, 8.25 mmol) Imidazol und 0.65 mL (1.0 Äq, 525 mg, 7.28 mmol) Isobutyleneoxid bei 60 °C in 24 h hergestellt. Das Rohprodukt wurde mit Diethylether gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Es wurden 935 mg (6.67 mmol, 92 %) eines farblosen Öls erhalten.

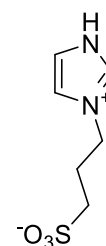


HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₇H₁₃N₂O⁺ ([M+H]⁺) m/z = 141.1022; Gefunden m/z = 141.1025

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7.46 (s, 1H, NCHN), 6.93 (s, 1H, NCHCHN), 6.92 (s, 1H, NCHCHN), 3.85 (s, 2H, CH₂), 1.20 (s, 6H, CH₃)

¹³C {H} NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 138.3 (NCHN), 128.2 (NCHCHN), 120.8 (NCHCHN), 69.8 (CMe₂OH), 58.1 (CH₂), 27.1 (CH₃)

1.10 wurde aus 112 mg (1.0 Äq, 1.6 mmol) Imidazol und 200 mg (1.0 Äq, 1.6 mmol) 1,3-Propansulton bei 60 °C in 24 h hergestellt. Das Rohprodukt wurde mit Aceton gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Es wurden 310 mg (1.6 mmol, 99 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.



HRMS (ESI⁻): Berechnet für C₆H₉N₂O₃S⁻ (M⁻) m/z = 189.0339; Gefunden m/z = 189.0338

^1H NMR (600 MHz, D_2O) δ [ppm] = 8.77 (s, 1H, NCHN), 7.59 (s, 1H, NCHCHN), 7.51 (s, 1H, NCHCHN), 4.45 (t, J = 7.2 Hz, 2H, NCH_2), 2.97 (t, J = 7.6 Hz, 2H, CH_2SO_3), 2.38 (p, J = 7.3 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)

^{13}C {H} NMR (151 MHz, D_2O) δ [ppm] = 134.4 (NCHCHN), 121.4 (NCHCHN), 120.1 (NCHCHN), 47.2 (NCH_2), 47.1 (CH_2SO_3), 24.8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)

4.4 Imidazoliumsalze

2.1 wurde nach der allgemeinen Route für Imidazoliumsalze aus 367 mg (1.0 Äq, 1.63 mmol) 9-Chlormethyl-anthracen und 0.13 mL (1.0 Äq, 134 mg, 1.63 mmol) **1.1** in Toluol bei 110 °C in 24 h hergestellt. Es wurden 396 mg (1.28 mmol, 79 %) eines gelben Feststoffs erhalten.

HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₁₉H₁₇N₂⁺ (M⁺) m/z = 273.1386; Gefunden m/z = 273.1379

¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 8.97 (s, 1H, NCHN), 8.84 (s, 1H, H10), 8.50 (d, J = 8.9 Hz, 2H, H1/8), 8.22 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H4/5), 7.74 (t, J = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN), 7.69 – 7.66 (m, 3H, H2/7, NACHCHN), 7.61 (dd, J = 8.4, 6.5 Hz, 2H, H3/6), 6.52 (s, 2H, CH₂), 3.75 (s, 3H, CH₃)

¹³C {H} NMR (151 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 136.0 (NCHN), 131.0 (C4a/10a), 130.6 (C8a/9a), 130.0 (CH10), 129.3 (CH4/5), 127.7 (CH2/7), 125.5 (CH3/6), 123.7 (NCHCHN), 123.6 (C9), 123.5 (CH1/8), 122.4 (NCHCHN), 44.8 (CH₂), 35.7 (CH₃)

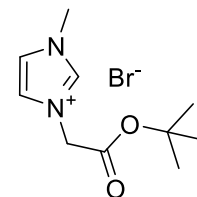
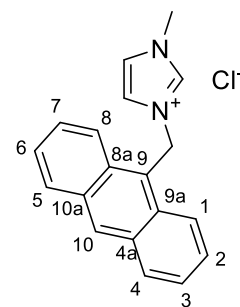
2.2 wurde nach der allgemeinen Route für Imidazoliumsalze aus 0.29 mL (1.0 Äq, 296 mg, 3.60 mmol) **1.1** und 0.53 mL (1.0 Äq, 702 mg, 3.60 mmol) Bromessigsäure-*tert*-Butylester in Toluol bei 90 °C in 12 h hergestellt. Es wurden 719 mg (2.60 mmol, 72 %) eines gelben Öls erhalten.

HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₁₀H₁₇N₂O⁺ (M⁺) m/z = 197.1285; Gefunden m/z = 197.1289

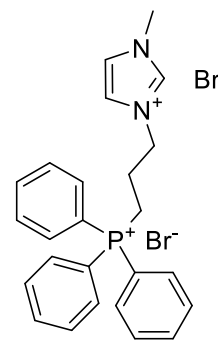
¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ [ppm] = 8.85 (s, 1H, NCHN), 7.57 (s, 2H, NCHCHN), 5.13 (s, 2H, CH₂), 4.02 (s, 3H, NCH₃), 1.57 (s, 9H, CH₃-*t*Bu)

¹³C {H} NMR (101 MHz, D₂O) δ [ppm] = 168.2 (COO), 138.6 (NCHN), 124.9 (NCHCHN), 86.9 (*t*Bu), 52.0 (CH₂), 37.5 (NCH₃), 28.7 (CH₃-*t*Bu)

2.2 • Cl wurde analog mit Chloressigsäure-*tert*-Butylester hergestellt. Alle analytischen Daten sind identisch. Die Ausbeute betrug 80 %.



2.3 wurde nach der allgemeinen Route für Imidazoliumsalze aus 0.01 mL (1.0 Äq, 9.4 mg, 0.21 mmol) **1.1** und 100 mg (1.0 Äq, 0.21 mmol) (3-Bromopropyl)-Triphenylphosphonium-Bromid in Toluol bei 90 °C in 24 h hergestellt. Es wurden 78 mg (0.14 mmol, 64 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.



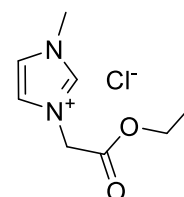
HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₂₅H₂₇N₂P²⁺ (M²⁺) m/z = 193.0950; Gefunden m/z = 193.0953

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 10.24 (s, 1H, NCHN), 8.48 (s, 1H, NCHCHN), 7.87 – 7.84 (m, 6H, PPh₃-*ortho*), 7.78 – 7.76 (m, 3H, PPh₃-*para*), 7.71 – 7.68 (m, 6H, PPh₃-*meta*), 7.17 (s, 1H, NCHCHN), 5.02 (t, J = 7.3 Hz, NCH₂), 3.92 (s, 3H, CH₃), 3.86 – 3.81 (m, 2H, CH₂P), 2.50 – 2.47 (2H, m, CH₂CH₂CH₂)

¹³C {H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 137.4 (NCHN), 135.3 (d, ⁴ J_{CP} = 3.0 Hz, PPh₃-*para*), 134.1 (d, ² J_{CP} = 10.1 Hz, PPh₃-*ortho*), 130.7 (d, ³ J_{CP} = 12.5 Hz, PPh₃-*meta*), 124.6 (NCHCHN), 122.4 (NCHCHN), 117.5 (d, ¹ J_{CP} = 86.7 Hz, PPh₃-*ipso*), 48.8 (d, ³ J_{CP} = 22.1 Hz, NCH₂), 36.7 (CH₃), 24.9 (d, ² J_{CP} = 2.3 Hz, CH₂CH₂CH₂), 20.4 (d, ¹ J_{CP} = 54.0 Hz, CH₂P)

³¹P {H} NMR (162 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 24.38

2.4 wurde nach der allgemeinen Route für Imidazoliumsalze aus 0.32 mL (1.0 Äq, 329 mg, 4.01 mmol) **1.1** und 0.60 mL (1.4 Äq, 696 mg, 5.68 mmol) Chloressigsäure-Ethylester in Toluol bei 110 °C in 12 h hergestellt. Es wurden 750 mg (3.66 mmol, 91 %) eines orangefarbenen Öls erhalten.



HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₈H₁₃N₂O₂⁺ (M⁺) m/z = 169.0972; Gefunden m/z = 169.0973

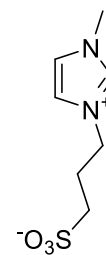
¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ [ppm] = 8.90 (s, 1H, NCHN), 7.60 – 7.56 (m, 2H, NCHCHN), 5.24 (s, 2H, NCH₂COO), 4.33 (q, J = 7.2 Hz, 2H, CH₂CH₃), 4.00 (s, 3H, NCH₃), 1.32 (t, J = 7.2 Hz, 3H, CH₂CH₃)

¹³C {H} NMR (101 MHz, D₂O) δ [ppm] = 169.9 (COO), 139.2 (NCHN), 125.4 (NCHCHN), 65.4 (CH₂CH₃), 51.9 (NCH₂COO), 38.0 (CH₃), 15.2 (CH₂CH₃)

Die Bromid Variante **2.4 • Br** wurde identisch mit Bromessigsäure-Ethylester hergestellt. Spektroskopische Daten sind identisch. Die Ausbeute betrug 66 %.

2.5 wurde aus 1.0 mL (7.8 Äq, 1.030 g, 12.5 mmol) **1.1** und 192 mg (1.0 Äq, 1.6 mmol) 1,3-Propansulton bei 80 °C innerhalb von 24 h hergestellt. Das Rohprodukt wurde mit Diethylether gewaschen. Es wurden 225 mg (1.1 mmol, 69 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₇H₁₂N₂NaO₃S ([M+Na]⁺) m/z = 227.0461; Gefunden m/z = 227.0468

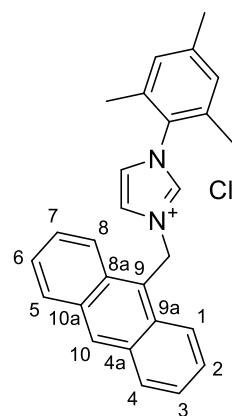


¹H NMR (600 MHz, D₂O) δ [ppm] = 8.80 (s, 1H, NCHN), 7.57 (s, 1H, NCHCHN), 7.60 (s, 1H, NCHCHN), 4.41 (t, J = 7.0 Hz, 2H, NCH₂), 3.94 (s, 3H, NCH₃), 2.97 (t, J = 7.4 Hz, 2H, CH₂SO₃), 2.37 (p, J = 7.3 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂)

¹³C {H} NMR (151 MHz, D₂O) δ [ppm] = 137.4 (NCHN), 125.0 (NCHCHN), 123.4 (NCHCHN), 49.0 (NCH₂), 48.5 (CH₂SO₃), 36.9 (NCH₃), 26.3 (CH₂CH₂CH₂)

2.6 wurde nach der allgemeinen Route für Imidazoliumsalze aus 191 mg (1.0 Äq, 1.0 mmol) **1.2** und 248 mg (1.1 Äq, 1.09 mmol) 9-Chlormethylantracen in Toluol bei 110 °C hergestellt. Es wurden 70 mg (0.17 mmol, 17 %) eines hellgelben Feststoffs erhalten.

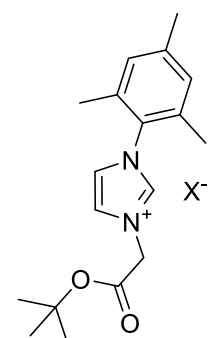
HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₂₇H₂₅N₂⁺ (M⁺) m/z = 377.2012; Gefunden m/z = 377.2011



¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 10.81 (s, 1H, NCHN), 8.53 (s, 1H, H10), 8.48 (d, J = 8.6 Hz, 2H, H1/8), 8.02 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H4/5), 7.62 (t, J = 7.4, 2H, H2/7), 7.49 (dd, J = 6.6, 8.3 Hz, 2H, H3/6), 7.06 (s, 1H, NCHCHN), 6.96 (s, 2H, CH₂), 6.93 (s, 1H, NCHCHN), 6.89 (s, 2H, CH-*meta*), 2.25 (s, 3H, CH₃-*para*), 1.99 (s, 6H, CH₃-*ortho*)

¹³C {H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 141.3 (C-*para*), 138.5 (NCHN), 134.4 (C-*ortho*), 131.4 (C4a/10a), 131.1 (C8a/9a), 130.8 (C-*ipso*), 130.6 (CH10), 129.9 (CH-*meta*), 129.6 (CH4/5), 128.4 (CH2/7), 125.7 (CH3/6), 123.1 (CH1/8), 123.0 (C9), 122.7 (NCHCHN), 122.1 (NCHCHN), 46.5 (CH₂), 21.1 (CH₃-*para*), 17.7 (CH₃-*ortho*)

2.7 wurde aus 559 mg (1.0 Äq, 3.00 mmol) **1.2** und 0.86 mL (2.0 Äq, 904 mg, 6.00 mmol) Chloressigsäure-*tert*-butylester in Toluol bei 90 °C in 72 h hergestellt. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der erhaltene Feststoff mit Diethylether gewaschen und anschließend unter Vakuum getrocknet. Es wurden 1.000 g (2.90 mmol, 99 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.



HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₁₈H₂₅N₂O₂⁺ (M⁺) m/z = 301.1911; Gefunden m/z = 301.1911

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 10.41 (t, J = 1.5 Hz, 1H, NCHN), 7.78 (t, J = 1.5 Hz, 1H, NCHCHN), 7.13 (t, J = 1.5 Hz, 1H, NCHCHN), 7.01 (s, 2H, CH-*meta*), 5.68 (s, 2H, CH₂), 2.35 (s, 3H, CH₃-*para*), 2.11 (s, 6H, CH₃-*ortho*), 1.52 (s, 9H, *tert*-Bu)

¹³C {H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 165.5 (COO), 141.5 (C-Mes-*para*), 140.0 (NCHN), 134.5 (C-Mes-*ortho*), 130.8 (C-Mes-*ipso*), 129.9 (CH-*meta*), 124.2 (NCHCHN), 122.4 (NCHCHN), 84.7 (C-quar-*tert*-Bu), 51.3 (CH₂), 28.2 (CH₃-*tert*-Bu), 21.2 (CH₃-*para*), 17.7 (CH₃-*ortho*)

Die Synthese kann identisch mit Bromessigsäure-*tert*-butylester durchgeführt werden. Die Ausbeute betrug 90 %, alle spektroskopischen Daten sind identisch.

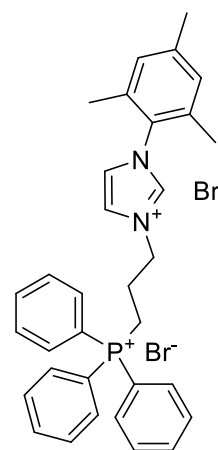
2.8 wurde nach der allgemeinen Route für Imidazoliumsalze aus 40 mg (1.0 Äq, 0.21 mmol) **1.2** und 100 mg (1.0 Äq, 0.21 mmol) (3-Bromopropyl)-Triphenylphosphonium Bromid in Chlorbenzol bei 130 °C hergestellt. Es wurden 94 mg (0.14 mmol, 64 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₃₃H₃₅N₂P²⁺ (M²⁺) m/z = 245.1263; Gefunden m/z = 245.1270

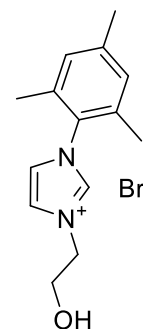
¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 9.64 (s, 1H, NCHN), 8.18 (t, J = 1.7 Hz, NCHCHN), 7.98 (t, J = 1.7 Hz, 1H, NCHCHN), 7.95 – 7.90 (m, 3H, PPh₃-*para*), 7.87 – 7.76 (m, 6H, PPh₃-*ortho*/*-meta*), 7.14 (s, 2H, CH-*meta*), 4.55 (t, J = 6.7 Hz, 2H, NCH₂), 3.85 – 3.77 (m, 2H, CH₂P), 2.33 (s, 3H, CH₃-*para*), 2.29 – 2.24 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.05 (s, 6H, CH₃-*ortho*)

¹³C {H} NMR (101 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 140.2 (C-Mes-*para*), 137.7 (NCHN), 135.1 (d, ⁴ J_{CP} = 2.7 Hz, PPh₃-*para*), 134.3 (C-Mes-*ortho*), 133.7 (d, ² J_{CP} = 10.3 Hz, PPh₃-*ortho*), 131.1 (C-Mes-*ipso*), 130.3 (d, ³ J_{CP} = 12.6 Hz, PPh₃-*meta*), 129.2 (CH-*meta*), 123.9 (NCHCHN), 123.1 (NCHCHN), 118.1 (d, ¹ J_{CP} = 86.4 Hz, PPh₃-*ipso*), 48.9 (d, ³ J_{CP} = 20.5 Hz, NCH₂), 22.4 (d, ² J_{CP} = 2.2 Hz, CH₂CH₂CH₂), 20.6 (CH₃-*para*), 18.0 (d, ¹ J_{CP} = 52.7 Hz, CH₂P), 17.07 (CH₃-*ortho*)

³¹P {H} NMR (162 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 24.20



2.9 wurde nach der allgemeinen Route für Imidazoliumsalze aus 930 mg (1.0 Äq, 4.99 mmol) **1.2** und 0.35 mL (1.0 Äq, 625 mg, 5.00 mmol) 2-Bromoethanol in Chlorbenzol bei 130 °C hergestellt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Das Rohprodukt wurde aus Acetonitril umkristallisiert. Es wurden 1.48 g (4.76 mmol, 95 %) eines hellbraunen Feststoffs erhalten.

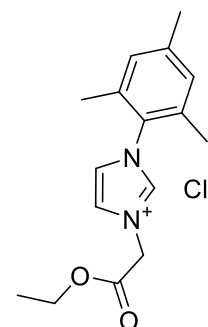


HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₁₄H₁₉N₂O⁺ (M⁺) m/z = 231.1492; Gefunden m/z = 231.1492

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 9.58 (s, 1H, NCHN), 8.10 (t, J = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN), 7.15 (t, J = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN), 6.95 (s, 2H, CH-*meta*), 4.80 (t, J = 5.0 Hz, 2H, NCH₂), 4.55 (s, 1H, OH), 3.97 (t, J = 5.0 Hz, 2H, CH₂OH), 2.29 (s, 3H, CH₃-*para*), 2.02 (s, 6H, CH₃-*ortho*)

¹³C {H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 141.3 (C-*para*), 137.4 (NCHN), 134.2 (C-*ortho*), 130.7 (C-*ipso*), 129.8 (CH-*meta*), 124.3 (NCHCHN), 122.8 (NCHCHN), 60.2 (CH₂OH), 52.2 (NCH₂), 21.1 (CH₃-*para*), 17.6 (CH₃-*ortho*)

2.10 wurde aus 559 mg (1.0 Äq, 3.00 mmol) **1.2** und 0.63 mL (2.0 Äq, 735 mg, 6.00 mmol) Chloressigsäure-Ethylester in Toluol bei 90 °C in 72 h hergestellt. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der erhaltene Feststoff mit Diethylether gewaschen und anschließend unter Vakuum getrocknet. Es wurden 610 mg (2.00 mmol, 66 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

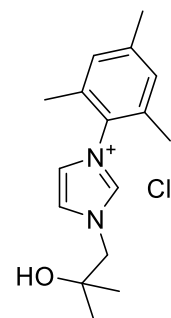


HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₁₆H₂₁N₂O₂⁺ (M⁺) m/z = 273.1598; Gefunden m/z = 273.1597

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 10.47 (s, 1H, NCHN), 7.85 (s, 1H, NCHCHN), 7.14 (s, 1H, NCHCHN), 7.00 (s, 2H, CH-*meta*), 5.92 (s, 2H, NCH₂), 4.27 (q, J = 7.1 Hz, 2H, CH₂CH₃), 2.34 (s, 3H, CH₃-*para*), 2.08 (s, 6H, CH₃-*ortho*), 1.31 (t, J = 7.1 Hz, 3H, CH₂CH₃)

¹³C {H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 166.7 (COO), 141.5 (C-*para*), 139.8 (NCHN), 134.5 (C-*ortho*), 130.8 (C-*ipso*), 129.9 (CH-*meta*), 124.7 (NCHCHN), 122.5 (NCHCHN), 62.9 (CH₂CH₃), 50.7 (NCH₂), 21.2 (CH₃-*para*), 17.7 (CH₃-*ortho*), 14.2 (CH₂CH₃)

2.11 wurde aus **1.2** hergestellt. 168 mg (1.0 Äq, 1.0 mmol) **1.2** wurden in 1 mL 1M HCl gelöst und für 30 Minuten gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt. Das **1.2** • HCl wurde mit 0.7 mL (7.85 Äq, 566 mg, 7.85 mmol) Isobutyleneoxid versetzt und für 24 h bei 80 °C gerührt. Verbliebenes Isobutyleneoxid wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Acetonitril umkristallisiert. Es wurden 47 mg (0.16 mmol, 16 %) eines beigen Feststoffs erhalten.

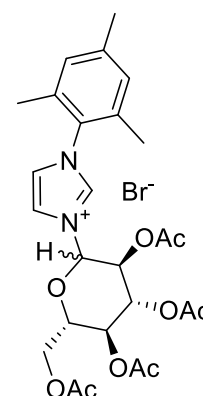


HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₁₆H₂₃N₂O⁺ (M⁺) m/z = 259.1805; Gefunden m/z = 259.1805

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 9.87 (t, J = 1.5 Hz, 1H, NCHN), 7.79 (t, J = 1.6 Hz, 1H, NCHCHN), 7.13 (t, J = 1.7 Hz, 1H, NCHCHN), 7.00 (s, 2H, CH-*meta*), 4.72 (s, 2H, CH₂), 2.34 (s, 3H, CH₃-*para*), 2.06 (s, 6H, CH₃-*ortho*), 1.30 (s, 6H, CH₃)

¹³C {H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 141.5 (C-*para*), 139.0 (NCHN), 134.4 (C-*ortho*), 130.8 (C-*ipso*), 130.0 (CH-*meta*), 124.6 (NCHCHN), 121.9 (NCHCHN), 68.9 (CMe₂OH), 59.5 (CH₂), 26.9 (CH₃), 21.2 (CH₃-*para*), 17.6 (CH₃-*ortho*)

2.12 wurde aus 1.08 g (1.0 Äq, 5.8 mmol) **1.2** und 2.39 g (1.0 Äq, 5.8 mmol) 2,3,4,6-Tetra-*O*-acetyl-β-D-glucopyranosylbromid in Acetonitril bei 70 °C innerhalb von 72 h hergestellt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt mit Diethylether gewaschen. Es wurden 3.40 g (5.7 mmol, 98 %) eines dunkelbraunen hochviskosen Öls erhalten.

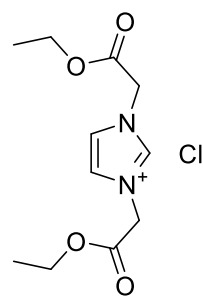


HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₂₆H₃₃N₂O₉⁺ (M⁺) m/z = 517.2181 ; Gefunden m/z = 517.2181

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 8.68 (s, 1H, NCHN), 7.73 (s, 1H, NCHCHN), 7.19 (s, 1H, NCHCHN), 7.06 (s, 2H, CH-*meta*), 5.70 - 4.04 (m, 7H, CH₂, CH-Glu), 2.38 (s, 3H, CH₃-*para*), 2.13-2.01 (m, 18H, CH₃-Ac, CH₃-*ortho*)

¹³C {H} NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 170.8 (COO), 141.5 (C-*para*), 134.9 (NCHN), 134.1 (C-*ortho*), 130.5 (C-*ipso*), 129.9 (CH-*meta*), 75.0 – 66.7 (CH-Glu), 20.9 (CH₃-*para*), 20.8 – 20.4 (CH₃-Ac), 17.3 (CH₃-*ortho*)

2.13 wurde aus 0.59 mL (1.0 Äq, 561 mg, 4.00 mmol) *N*-Trimethylsilyl-Imidazol und 0.85 mL (2.0 Äq, 980 mg, 8.00 mmol) Chloressigsäure-Ethylester hergestellt. Die beiden Reaktanten wurden miteinander vermischt und für 24 h bei 60 °C miteinander verrührt. Das entstandene Rohprodukt wurde mit Diethylether gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Es wurden 954 mg (3.45 mmol, 86 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

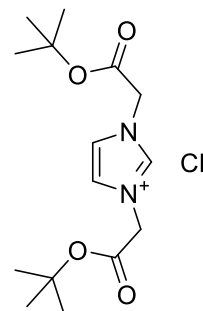


HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₁₁H₁₇N₂O₄⁺ (M⁺) m/z = 241.1183; Gefunden m/z = 241.1181

¹H NMR (600 MHz, D₂O) δ [ppm] = 9.05 (s, 1H, NCHN), 7.66 (s, 2H, NCHCHN), 5.28 (s, 4H, NCH₂COO), 4.36 (q, J = 7.0 Hz, 4H, COOCH₂CH₃), 1.34 (t, J = 7.1 Hz, 6H, CH₂CH₃)

¹³C {H} NMR (151 MHz, D₂O) δ [ppm] = 169.2 (COO), 139.7 (NCHN), 124.9 (NCHCHN), 64.9 (CH₂CH₃), 51.5 (NCH₂), 14.5 (CH₃)

2.14 wurde aus 0.44 mL (1.0 Äq, 421 mg, 3.00 mmol) *N*-Trimethylsilyl-Imidazol und 0.85 mL (2.0 Äq, 900 mg, 5.97 mmol) Chloressigsäure-*tert*-Butylester hergestellt. Die beiden Reaktanten wurden miteinander vermischt und für 24 h bei 60 °C miteinander gerührt. Das entstandene Rohprodukt wurde mit Diethylether gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Es wurden 974 mg (2.93 mmol, 98 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

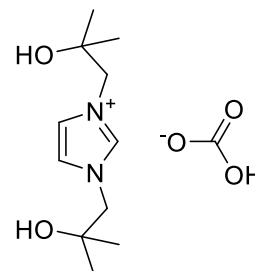


HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₁₅H₂₅N₂O₄⁺ (M⁺) m/z = 297.1809; Gefunden m/z = 297.1809

¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ [ppm] = 8.91 (s, 1H, NCHN), 7.57 (s, 2H, NCHCHN), 5.09 (s, 4H, CH₂), 1.48 (s, 18H, *t*Bu)

¹³C {H} NMR (101 MHz, D₂O) δ [ppm] = 168.4 (COO), 139.9 (NCHN), 125.3 (NCHCHN), 87.5 (C-quartär-*tert*-Bu), 52.5 (CH₂), 28.8 (CH₃-*tert*-Bu)

2.15 wurde als Nebenprodukt bei der Synthese von **1.9** unter Zugabe von Kaliumcarbonat erhalten. Es wurden 1.0 g (2.6 Äq, 14.6 mmol) Imidazol mit 1.0 mL (1.0 Äq, 0.8 g, 11.2 mmol) Isobutyleneoxid und 3.0 g (1.9 Äq, 21.7 mmol) zusammen gegeben und für 96 h auf 60 °C erhitzt. Anschließend wurde das Produkt mit Dichlormethan extrahiert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt mit Ethylacetat gewaschen. Anschließend wurde das Rohprodukt aus Acetonitril umkristallisiert. Es wurden 520 mg (1.9 mmol, 17 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

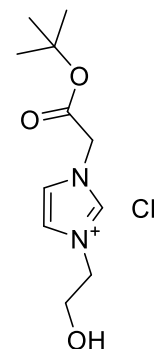


HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₁₁H₂₁N₂O₂⁺ (M⁺) m/z = 213.1598; Gefunden m/z = 213.1597

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 9.29 (d, J = 1.6 Hz, 1H, NCHN), 7.66 (d, J = 1.3 Hz, 2H, NCHCHN), 4.16 (s, 4H, CH_2), 1.08 (s, 12H, CH_3)

^{13}C {H} NMR (101 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 158.5 (CO_3H), 137.9 (NCHN), 123.0 (NCHCHN), 68.0 (CMe_2OH), 58.6 (CH_2), 26.6 (CH_3)

2.16 wurde aus 0.1 mL (1.0 Äq, 116 mg, 1.03 mmol) **1.4** und 0.3 mL (2.0 Äq, 316 mg, 2.10 mmol) Chloressigsäure-*tert*-Butylester hergestellt. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h bei 60 °C gerührt. Anschließend wurde sie in Wasser gelöst und mit Diethylether gewaschen. Entfernung des Lösungsmittels lieferte 383 mg (1.46 mmol, 69 %) einer farblosen Flüssigkeit.

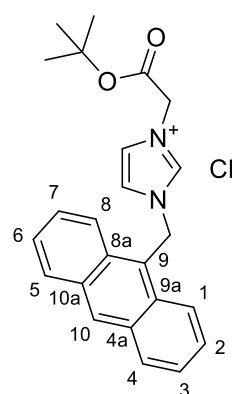


HRMS (ESI $^+$): Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_3^+$ (M^+) m/z = 227.1390; Gefunden m/z = 227.1390

^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ [ppm] = 8.91 (t, J = 1.8 Hz, 1H, NCHN), 7.61 (t, J = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN), 7.55 (t, J = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN), 5.10 (s, 1H, OH), 5.09 (s, 2H, NCH_2COO), 4.38 (t, J = 4.9 Hz, 2H, NCH_2CH_2), 3.96 (t, J = 5.0 Hz, 2H, CH_2OH), 1.49 (s, 9H, CH_3)

^{13}C {H} NMR (151 MHz, D_2O) δ [ppm] = 168.2 (COO), 138.5 (NCHN), 125.0 (NCHCHN), 123.9 (NCHCHN), 87.0 (C-*t*Bu), 61.0 (CH_2OH), 53.2 (NCH_2CH_2), 52.0 (NCH_2COO), 28.5 (CH_3)

2.17 wurde nach der allgemeinen Route für Imidazoliumsalze aus 449 mg (1.0 Äq, 1.7 mmol) **1.6** und 0.3 mL (1.2 Äq, 316 mg, 2.1 mmol) Chloressigsäure-*tert*-Butylester hergestellt. Das Rohprodukt wurde abfiltriert und mit Wasser und Diethylether gewaschen und anschließend an der Luft getrocknet. Es wurden 180 mg (0.44 mmol, 26 %) eines gelben Feststoffs erhalten.

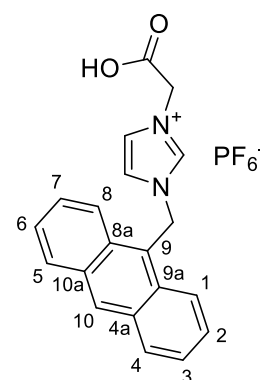


HRMS (ESI $^+$): Berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_2^+$ (M^+) m/z = 373.1911; Gefunden m/z = 373.1910

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 10.68 (s, 1H, NCHN), 8.28 (d, J = 9.0 Hz, 2H, H1/8), 8.00 (d, J = 8.4, 2H, H4/5), 7.59 (ddd, J = 8.9, 6.5, 1.3 Hz, 2H, H3/5), 7.47 (dd, J = 8.2, 6.5 Hz, 2H, H2/7), 7.28 (t, J = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN), 6.76 (t, J = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN), 6.52 (s, 2H, NCH_2An), 5.20 (s, 2H, NCH_2COO), 1.40 (s, 9H, CH_3)

^{13}C {H} NMR (151 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 164.8 (COO), 138.3 (NCHN), 131.2 (C4a/10a), 130.9 (CH10), 130.7 (C8a/9a), 129.5 (CH4/5), 128.4 (CH3/5), 125.6 (CH2/7), 123.2 (NCHCHN), 122.7 (CH1/8), 121.5 (C9), 120.7 (NCHCHN), 84.7 (C-*t*Bu), 50.8 (NCH_2COO), 45.8 (NCH_2An), 27.9 (CH_3)

2.18 wurde nach der allgemeinen Route für Imidazoliumsalze aus 449 mg (1.0 Äq, 1.7 mmol) **1.6** und 0.3 mL (1.2 Äq, 316 mg, 2.1 mmol) Chloressigsäure-*tert*-Butylester hergestellt. Die Reaktionsmischung wurde in Chlorbenzol für weitere 48 h bei 130 °C gerührt. Das Rohprodukt wurde abfiltriert in Wasser aufgenommen und mit gesättigter Ammonium-Hexafluorophosphat Lösung versetzt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und getrocknet. Es wurden 160 mg (0.34 mmol, 20 %) eines hellgelben Feststoffs erhalten.



HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₂₀H₁₆N₂NaO₂⁺ ([M-H+Na]⁺) m/z = 339.1104; Gefunden m/z = 339.1104

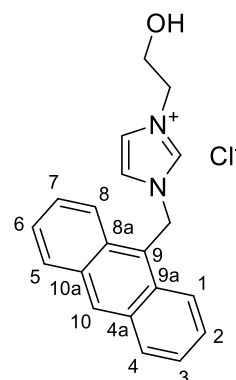
¹H NMR (400 MHz, MeOD-d₄) δ [ppm] = 8.74 (s, 1H, H10), 8.71 (t, J = 1.7 Hz, 1H, NCHN), 8.33 (d, J = 8.9 Hz, 2H, H1/8), 8.15 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H4/5), 7.66 (ddd, J = 8.9, 6.6, 1.4 Hz, 2H, H2/7), 7.57 (ddd, J = 8.1, 6.5, 1.3 Hz, 4H, NCHCHN, H3/6), 6.49 (s, 2H, NCH₂An), 4.96 (s, 2H, NCH₂COO)

¹³C {H} NMR (101 MHz, MeOD-d₄) δ [ppm] = 168.3 (COO), 138.3 (NCHN), 133.0 (C4a/10a), 132.4 (C8a/9a), 132.0 (CH10), 130.7 (CH4/5), 129.3 (CH2/7), 126.6 (CH3/6), 125.3 (NCHCHN), 123.7 (CH1/8), 123.2 (NCHCHN, C9), 51.0 (NCH₂COO), 46.8 (NCH₂An)

¹⁹F NMR (376 MHz, MeOD-d₄) δ [ppm] = -74.53 (d, J = 707.9 Hz)

³¹P {H} NMR (162 MHz, MeOD-d₄) δ [ppm] = -144.54 (hept, J = 708.1 Hz)

2.19 wurde nach der allgemeinen Route für Imidazoliumsalze aus 0.1 mL (1.0 Äq, 116 mg, 1.03 mmol) **1.4** und 258 mg (1.1 Äq, 1.14 mmol) 9-Chlormethyl-Anthracen in Chlorbenzol bei 130 °C hergestellt. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und das Rohprodukt aus Acetonitril umkristallisiert. Es wurden 92 mg (0.27 mmol, 26 %) eines gelben Feststoffs erhalten.



HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₂₀H₁₉N₂O⁺ (M⁺) m/z = 303.1492; Gefunden m/z = 303.1491

¹H NMR (400 MHz, MeOD-d₄) δ [ppm] = 8.88 (t, J = 1.7 Hz, 1H, NCHN), 8.52 (s, 1H, H10), 8.27 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H1/8), 8.02 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H4/5), 7.62 – 7.58 (m, 2H, H2/7), 7.55 (t, J = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN), 7.51 – 7.47 (m, 2H, H3/6), 7.35 (t, J = 1.9 Hz, NCHCHN), 6.35 (s, 2H, NCH₂An), 4.19 (t, J = 4.9 Hz, 2H, NCH₂CH₂), 3.76 (t, J = 4.9 Hz, 2H, CH₂OH)

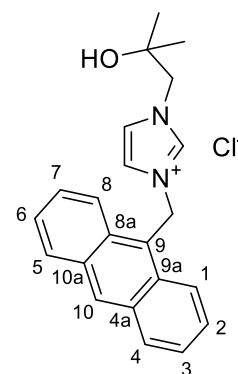
¹³C {H} NMR (101 MHz, MeOD-d₄) δ [ppm] = 137.2 (NCHN), 132.7 (C4a/10a), 132.1 (C8a/9a), 131.7 (CH10), 130.6 (CH4/5), 129.1 (CH2/7), 126.5 (CH1/6), 124.2 (NCHCHN), 123.7 (CH1/8), 123.3 (9), 123.1 (NCHCHN), 60.9 (CH₂OH), 52.2 (NCH₂CH₂), 46.4 (NCH₂An)

2.20 wurde nach der allgemeinen Route für Imidazoliumsalze aus 18 mg (1.0 Äq, 0.13 mmol) **1.9** und 29 mg (1.0 Äq, 0.13 mmol) 9-Chlormethyl-Anthracen in Chlorbenzol bei 130 °C hergestellt. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und das Rohprodukt aus Acetonitril umkristallisiert. Es wurden 30 mg (0.082 mmol, 64 %) eines gelben Feststoffs erhalten.

HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₂₂H₂₃N₂O⁺ (M⁺) m/z = 331.1805; Gefunden m/z = 331.1805

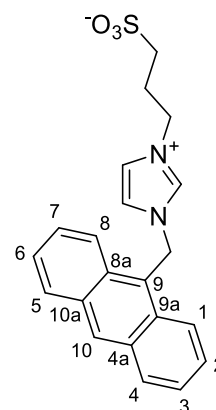
¹H NMR (400 MHz, MeOD-d₄) δ [ppm] = 8.73 – 8.72 (m, 2H, NCHN/H10), 8.35 (dq, J = 9.0, 1.0 Hz, 2H, H1/8), 8.16 (ddt, J = 8.4, 1.2, 0.6 Hz, 2H, H4/5), 7.66 (ddd, J = 8.9, 6.6, 1.4 Hz, 2H, H2/7), 7.57 (ddd, J = 8.5, 6.5, 1.0 Hz, 2H, H3/6), 7.53 (t, J = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN), 7.46 (t, J = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN), 6.50 (s, 2H, NCH₂An), 4.04 (s, 2H, NCH₂CMe₂OH), 1.09 (s, 6H, CH₃)

¹³C {H} NMR (101 MHz, MeOD-d₄) δ [ppm] = 137.7 (NCHN), 133.0 (C4a/10a), 132.4 (C8a/9a), 131.9 (CH10), 130.8 (CH4/5), 129.2 (CH2/7), 126.7 (CH3/6), 125.6 (NCHCHN), 123.7 (CH1/8), 123.5 (C9), 122.8 (NCHCHN), 69.7 (CMe₂OH), 60.5 (NCH₂CMe₂OH), 26.7 (CH₃)



2.21 wurde nach der allgemeinen Route für Imidazoliumsalze aus 129 mg (1.0 Äq, 0.5 mmol) **1.6** und 71 mg (1.16 Äq, 0.58 mmol) 1,3-Propansulton in Chlorbenzol bei 130 °C hergestellt. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und das Rohprodukt mit Aceton gewaschen. Es wurden 151 mg (0.40 mmol, 79 %) des Produktes als gelber Feststoff erhalten.

HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₂₇H₂₀N₂NaO₃S⁺ ([M+Na⁺]) m/z = 403.1087; Gefunden m/z = 403.1089

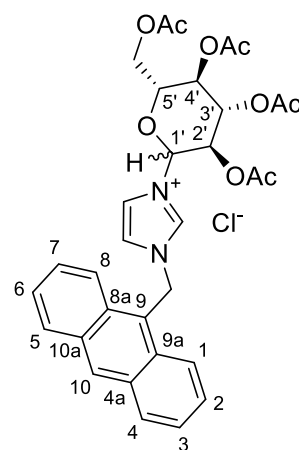


¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 8.90 (t, J = 1.6 Hz, 1H, NCHN), 8.72 (s, 1H, H10), 8.27 (d, J = 9.0 Hz, 2H, H1/8), 8.13 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H4/5), 7.64 (ddd, J = 8.7, 6.6, 1.5 Hz, 2H, H2/7), 7.54 (ddd, J = 8.2, 6.9, 1.2 Hz, 2H, H3/6), 7.45 (t, J = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN), 7.18 (t, J = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN), 6.33 (s, 2H, NCH₂An), 4.14 (t, J = 7.1 Hz, 2H, NCH₂CH₂), 2.54 – 2.51 (m, 2H, CH₂CH₂SO₃), 2.04 (p, J = 7.2 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂)

¹³C {H} NMR (101 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 136.7 (NCHN), 132.2 (An), 131.7 (An), 130.8 (An), 129.6 (An), 127.1 (An), 123.8 (NCHCHN), 123.1 (NCHCHN), 48.3 (NCH₂CH₂), 46.3 (NCH₂An), 26.6 (CH₂CH₂CH₂)

2.22 wurde nach der allgemeinen Route für Imidazoliumsalze aus 137 mg (1.0 Äq, 0.34 mmol) **1.8** und 80 mg (1.1 Äq, 0.35 mmol) 9-Chlormethyl-Anthracen in Chlorbenzol bei 130 °C hergestellt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt in Wasser aufgenommen. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Diethylether gewaschen. Entfernung des Lösungsmittels lieferte 41 mg (0.07 mmol, 20 %) eines gelben Feststoffs.

HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₃₂H₃₃N₂O₉⁺ (M⁺) m/z = 589.2181; Gefunden m/z = 589.2182

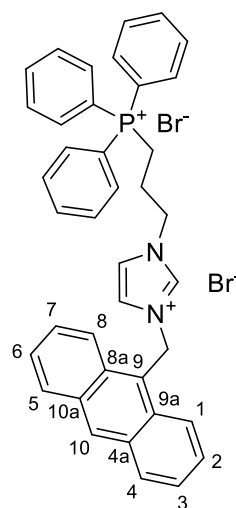


¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 11.31 (s, 1H, NCHN), 8.55 (s, 1H, H10), 8.34 (d, J = 8.9 Hz, 2H, H1/8), 8.03 (d, J = 8.4, 2H, H4/5), 7.64 (dd, J = 8.7, 6.5 Hz, 2H, H2/7), 7.49 (dd, J = 8.5, 6.4 Hz, 2H, H3/6), 7.30 (s, 1H, NCHCHN), 6.82 (s, 1H, NCHCHN), 6.73 (d, J = 15.4 Hz, 1H, NCH₂An), 6.62 (d, J = 15.4 Hz, 1H, NCH₂An), 6.51 (d, J = 9.3 Hz, 1H, H1'), 5.47 (t, J = 9.4 Hz, 1H, H3'), 5.17 – 5.12 (m, 2H, H2'/5'), 4.31 – 4.25 (m, 2H, H4'/CH₂-Glu), 4.10 (d, J = 12.1 Hz, 1H, CH₂-Glu), 2.10 (s, 6H, CH₃), 1.94 (s, 6H, CH₃)

¹³C {¹H} NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 170.5 (COO), 169.8 (COO), 169.6 (COO), 169.5 (COO), 138.3 (NCHN), 131.4 (C4a/10a), 131.1 (C9a/8a), 131.0 (CH10), 129.7 (CH4/5), 128.6 (CH2/7), 125.7 (CH3/6), 122.7 (CH1/8), 121.9 (C9), 121.6 (NCHCHN), 119.0 (NCHCHN), 84.2 (CH1), 75.1 (CH4'), 72.4 (CH3'), 70.6 (CH2'/CH5'), 67.5 (CH2'/CH5'), 61.4 (CH₂-Glu), 46.3 (CH₂-An), 20.7 (CH₃), 20.6 (CH₃), 20.5 (CH₃)

2.23 wurde aus **1.6** hergestellt. Es wurden 50 mg (1.0 Äq, 0.19 mmol) **1.6** und 90 mg (1.0 Äq, 0.19 mmol) (3-Bromopropyl)-Triphenylphosphonium-Bromid miteinander vermischt und für 2 h auf 220 °C erhitzt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde der entstandene Feststoff mit Diethylether gewaschen. Umkristallisation aus Acetonitril lieferte 70 mg (0.09 mmol, 50 %) eines gelben Feststoffs.

HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₃₉H₃₄N₂P⁺ ([M-H⁺]⁺) m/z = 561.2454; Gefunden m/z = 561.2442



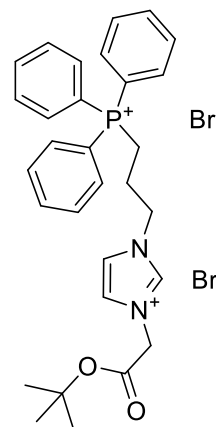
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 8.49 (s, 1H, H10), 8.13 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H1/8), 8.00 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H4/5), 7.80 – 7.63 (m, 16H, PPh₃/NCHN), 7.52 – 7.42 (m, 4H, H2/3/6/7), 6.93 (d, J = 2.6 Hz, 2H, NCHCHN), 6.09 (s, 2H, NCH₂An), 4.02 – 3.95 (m, 2H, CH₂P), 3.78 (t, J = 5.8 Hz, 2H, NCH₂CH₂), 2.21 – 2.12 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂)

^{13}C {H} NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 136.2 (NCHN), 135.2 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 3.0 Hz, PPh_3 -*para*), 133.6 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 10.1 Hz, PPh_3 -*meta*), 131.3 (C8a/9a), 130.7 (C9), 130.6 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 12.6 Hz, PPh_3 -*ortho*), 129.6 (CH10), 129.4 (CH4/5), 127.5 (NCHCHN), 127.4 (CH2/3/6/7), 125.3 (C4a/10a), 122.9 (CH1/8), 119.4 (NCHCHN), 117.8 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 86.4, PPh_3 -*ipso*), 43.5 (NCH_2An), 33.4 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 20.3 Hz, NCH_2CH), 26.2 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 2.6 Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 22.6 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 52.8 Hz, CH_2P)

^{31}P {H} NMR (162 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 24.01

2.24 wurde aus 44 mg (1.0 Äq, 0.10 mmol) **1.3** in 1.1 mL (74.4 Äq, 1.452 g, 7.44 mmol) Bromessigsäure-*tert*-Butylester innerhalb von 24 h bei 60 °C hergestellt. Der Reaktionsmischung wurde Diethylether zugegeben und das Produkt abfiltriert. Umkristallisation aus Acetonitril lieferte 56 mg (0.087 mmol, 87 %) eines farblosen Feststoffs.

MS (ESI^+): Berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}^+$ ($[\text{M}-\text{H}^+]^+$) m/z = 485.2352; Gefunden m/z = 485.2297



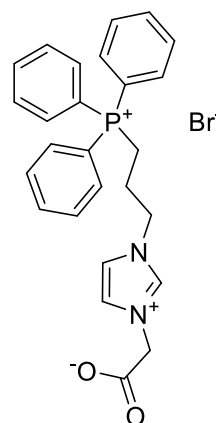
^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 10.09 (t, J = 1.5 Hz, 1H, NCHN), 8.35 (t, J = 1.7 Hz, 1H, NCHCHN), 7.83 – 7.79 (m, 6H, PPh_3 -*ortho*), 7.76 – 7.73 (m, 3H, PPh_3 -*para*), 7.66 (td, 6H, PPh_3 -*meta*), 7.39 (t, J = 1.7 Hz, 1H, NCHCHN), 5.04 (s, 2H, NCH_2COO), 4.97 (t, J = 7.0 Hz, 2H, NCH_2CH_2), 3.87 – 3.82 (m, 2H, CH_2P), 2.44 – 2.38 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.42 (s, 9H, CH_3)

^{13}C {H} NMR (151 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 164.8 (COO), 137.9 (NCHN), 135.2 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 3.2 Hz, PPh_3 -*para*), 134.0 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 10.3 Hz, PPh_3 -*meta*), 130.7 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 12.7 Hz, PPh_3 -*ortho*), 123.7 (NCHCHN), 123.1 (NCHCHN), 117.6 ($^1J_{\text{CP}}$ = 86.6 Hz, PPh_3 -*ipso*), 84.8 (C-*t*Bu), 50.9 (NCH_2COO), 48.9 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 21.4 Hz, NCH_2CH_2), 28.1 (CH_3), 24.6 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 2.7 Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 20.0 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 53.8 Hz, CH_2P)

^{31}P {H} NMR (243 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 25.07

2.25 wurde aus 178 mg (1.0 Äq, 1.4 mmol) **1.7** und 657 mg (1.0 Äq, 1.4 mmol) (3-Bromo-Propyl)-Triphenylphosphonium Bromid in Chlorbenzol bei 130 °C in 72 h hergestellt. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und das Rohprodukt aus Acetonitril umkristallisiert. Es wurden 485 mg (0.95 mmol, 68 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

HRMS (ESI^+): Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}^+$ (M^+) m/z = 429.1726; Gefunden m/z = 429.1726



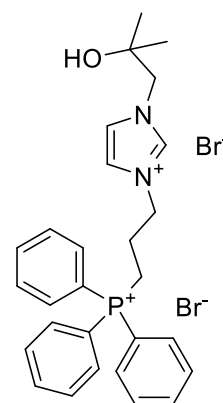
^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ [ppm] = 8.89 (t, J = 1.7 Hz, 1H, NCHN), 7.86 – 7.82 (m, 3H, PPh_3 -*para*), 7.75 – 7.65 (m, 12H, PPh_3 -*ortho/meta*), 7.51 (t, J = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN), 7.48 (t, J = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN), 5.01 (s, 2H, NCH_2COO), 4.44 (t, J = 7.0 Hz, 2H, NCH_2CH_2), 3.42 – 3.33 (m, 2H, CH_2P), 2.33 – 2.26 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)

^{13}C {H} NMR (101 MHz, D_2O) δ [ppm] = 172.4 (COO), 137.1 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 2.9 Hz, PPh_3 -*para*), 135.3 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 10.2 Hz, PPh_3 -*meta*), 132.0 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 12.8 Hz, PPh_3 -*ortho*), 126.0 (NCHCHN), 123.7 (NCHCHN), 119.01 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 87.5 Hz, PPh_3 -*ipso*), 52.6 (NCH_2COO), 50.9 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 19.5 Hz, NCH_2CH_2), 24.5 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 2.1 Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 20.7 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 54.7 Hz, CH_2P)

^{31}P {H} NMR (162 MHz, D_2O) δ [ppm] = 23.16

2.26 wurde nach der allgemeinen Route für Imidazoliumsalze aus 80 mg (1.0 Äq, 0.57 mmol) **1.9** und 264 mg (1.0 Äq, 0.57 mmol) (3-Bromo-Propyl)-Triphenylphosphonium Bromid in Chlorbenzol bei 130 °C hergestellt. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und das Rohprodukt aus Acetonitril umkristallisiert. Es wurden 117 mg (0.19 mmol, 34 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

HRMS (ESI⁺): Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{OP}^{2+}$ (M^{2+}) m/z = 222.1160; Gefunden m/z = 222.1163



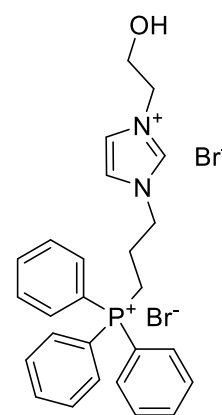
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 10.02 (t, J = 1.6 Hz, 1H, NCHN), 8.25 (t, J = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN), 7.86 – 7.75 (m, 9H, CH-*para/-meta*), 7.71 – 7.66 (m, 6H, CH-*ortho*), 7.50 (t, J = 1.7 Hz, 1H, NCHCHN), 4.92 (t, J = 7.0 Hz, 2H, NCH_2CH_2), 4.26 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{CMe}_2\text{OH}$), 3.88 – 3.80 (m, 2H, CH_2P), 2.45 – 2.36 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.20 (s, 6H, CH_3)

^{13}C {H} NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 137.4 (NCHN), 135.4 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 3.1 Hz, PPh_3 -*para*), 134.0 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 10.3 Hz, PPh_3 -*meta*), 130.8 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 12.7 Hz, PPh_3 -*ortho*), 123.8 (NCHCHN), 122.9 (NCHCHN), 117.6 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 86.6 Hz, PPh_3 -*ipso*), 69.3 (CMe_2OH), 59.6 ($\text{NCH}_2\text{CMe}_2\text{OH}$), 48.7 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 20.6 Hz, NCH_2CH_2), 27.0 (CH_3), 24.4 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 2.4 Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 20.1 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 53.4 Hz, CH_2P)

^{31}P {H} NMR (162 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 24.40

2.27 wurde nach der allgemeinen Route für Imidazoliumsalze aus 0.1 mL (1.1 Äq, 115 mg, 1.03 mmol) **1.4** und 464 mg (1.0 Äq, 1.00 mmol) (3-Bromopropyl)-Triphenylphosphonium Bromid bei 130 °C in Chlorbenzol hergestellt. Es wurden 574 mg (0.99 mmol, 99 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₂₆H₂₈N₂OP²⁺ (M²⁺) m/z = 415.1934; Gefunden m/z = 415.1936

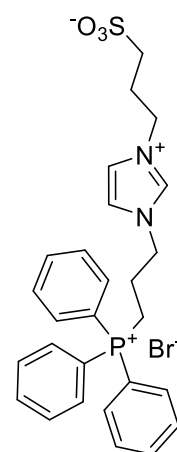


¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 9.26 (s, 1H, NCHN), 7.94 – 7.90 (m, 3H, PPh₃-*para*), 7.84 – 7.75 (m, 14H, NCHCHN, PPh₃-*ortho*/*-meta*), 5.17 (t, J = 5.3 Hz, 1H, OH), 4.41 (t, J = 6.8 Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₂), 4.22 (t, J = 5.0 Hz, 2H, NCH₂CH₂OH), 3.75 – 3.68 (m, 4H, CH₂P/CH₂OH), 2.17 – 2.08 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂)

¹³C {H} NMR (101 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 136.7 (NCHN), 135.1 (d, $^4J_{CP}$ = 2.9 Hz, PPh₃-*para*), 133.7 (d, $^3J_{CP}$ = 10.3 Hz, PPh₃-*meta*), 130.4 (d $^2J_{CP}$ = 12.5 Hz, PPh₃-*ortho*), 122.9 (NCHCHN), 122.2 (NCHCHN), 118.1 (d, $^1J_{CP}$ = 86.4, PPh₃-*ipso*), 59.2 (CH₂OH), 51.8 (NCH₂CH₂OH), 48.5 (d, $^3J_{CP}$ = 21.5 Hz, NCH₂CH₂CH₂), 22.8 (d, $^2J_{CP}$ = 1.5 Hz, CH₂CH₂CH₂), 17.9 (d, $^1J_{CP}$ = 53.5 Hz, CH₂P)

³¹P {H} NMR (162 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 24.04

2.28 wurde aus **1.10** hergestellt. Es wurden 190 mg (1.0 Äq, 1.0 mmol) **1.10** und 464 mg (1.0 Äq, 1.0 mmol) (3-Bromopropyl)-Triphenylphosphonium Bromid mit 140 mg (1.1 Äq, 1.1 mmol) Kaliumcarbonat in Acetonitril gelöst. Die Reaktionsmischung wurde bei 90 °C für 24 h gerührt und anschließend filtriert. Der Rückstand wurde zusätzlich mit Dichlormethan extrahiert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt aus Acetonitril umkristallisiert. Es wurden 299 mg (0.52 mmol, 52 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.



HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₂₇H₃₀N₂O₃PS⁺ (M⁺) m/z = 493.1709; Gefunden m/z = 493.1706

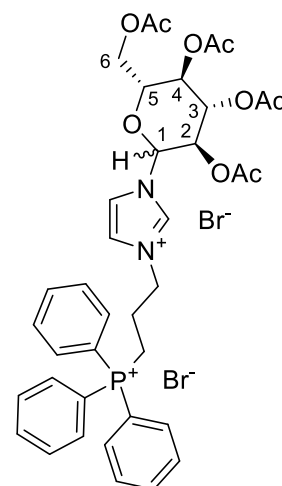
¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ [ppm] = 8.86 (t, J = 1.7 Hz, 1H, NCHN), 7.88 – 7.82 (m, 3H, PPh₃-*para*), 7.77 – 7.66 (m, 12H, PPh₃-*ortho*/*-meta*), 7.56 (t, J = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN), 7.46 (t, J = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN), 4.40 (t, J = 6.9 Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₂PPh₃), 4.35 (t, J = 7.1 Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₂SO₃), 3.41 – 3.34 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂PPh₃), 2.89 (dd, J = 8.0, 6.7 Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₂SO₃), 2.33 – 2.24 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂)

^{13}C {H} NMR (101 MHz, D_2O) δ [ppm] = 137.7 (NCHCN), 137.1 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 3.0 Hz, PPh_3 -*para*), 135.3 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 10.1 Hz, PPh_3 -*meta*), 132.0 (d $^2J_{\text{CP}}$ = 12.8 Hz, PPh_3 -*ortho*), 124.8 (NCHCHN), 124.0 (NCHCHN), 119.0 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 87.5, PPh_3 -*ipso*), 50.9 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 19.5 Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3$), 49.8 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$), 49.1 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$), 26.7 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3$), 24.5 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 2.7 Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3$), 20.7 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 55.0 Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3$)

^{31}P {H} NMR (162 MHz, D_2O) δ [ppm] = 23.22

2.29 wurde nach der allgemeinen Route für Imidazoliumsalze aus 40 mg **1.11** (1.0 Äq, 0.1 mmol) und 46 mg (1.0 Äq, 0.1 mmol) (3-Bromopropyl)-Triphenylphosphonium Bromid in Chlorbenzol bei 130 °C in 24 h hergestellt. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und das Produkt aus Acetonitril umkristallisiert. Es wurden 78 mg (0.09 mmol, 90 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

HRMS (ESI⁺): Berechnet für $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_9\text{P}^+$ ($[\text{M}-\text{H}]^+$) m/z = 701.2622; Gefunden m/z = 701.2621



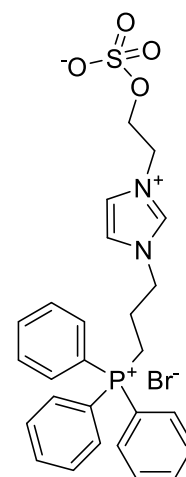
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 9.70 (s, 1H, NCHN), 7.94 – 7.75 (m, 17H, PPh_3 /NCHCHN), 5.97 (d, J = 9.0 Hz, 1H, CH- β), 5.55 (t, J = 9.5 Hz, 1H, CH-Glu), 5.38 – 5.29 (m, 2H, CH-Glu), 4.61 (td, J = 6.7, 3.2 Hz, 2H, NCH_2), 4.36 (dd, J = 12.3, 4.8 Hz, 1H, CH_2 -Glu), 4.29 – 4.21 (m, 2H, CH_2 -Glu), 3.65 – 3.54 (m, 2H, CH_2P), 2.31 (h, J = 7.0 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.06 (s, 3H, CH_3), 2.05 (s, 3H, CH_3), 2.02 (CH_3), 1.86 (s, 3H, CH_3)

^{13}C {H} NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 172.1 (COO), 171.5 (COO), 171.2 (COO), 171.1 (COO), 137.9 (NCHN), 136.6 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 3.0 Hz, PPh_3 -*para*), 135.0 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 10.2 Hz, PPh_3 -*meta*), 131.7 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 12.7 Hz, PPh_3 -*ortho*), 124.1 (NCHCHN), 122.9 (NCHCHN), 119.2 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 87.1 Hz, PPh_3 -*ipso*), 86.3 (C-1),

^{31}P {H} NMR (162 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 23.85

2.30 wurde aus 100 mg (1.0 Äq, 0.17 mmol) **2.27** und 45 mg (1.6 Äq, 0.28 mmol) Schwefeltrioxid-Pyridin-Komplex bei Raumtemperatur in Tetrahydrofuran innerhalb von 24 h hergestellt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde in Wasser aufgenommen und filtriert. Entfernung des Lösungsmittels lieferte 105 mg eines farblosen Feststoffs. Das Produkt enthält ca. 1.3 Äq Pyridin, womit die Ausbeute etwa 0.15 mmol, 91 % beträgt.

HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₂₆H₂₈N₂O₄PS⁺ (M⁺) m/z = 495.1502; Gefunden m/z = 495.1499



¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 9.25 (s, 1H, NCHCN), 7.93 – 7.90 (m, 3H, PPh₃-*para*), 7.83 – 7.76 (m, 14H, PPh₃-*ortho/meta*/NCHCHN), 4.43 (t, J = 6.9 Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₂P), 4.23 (t, J = 5.0 Hz, NCH₂CH₂O), 3.74 (t, J = 5.1 Hz, 2H, NCH₂CH₂O), 3.72 – 3.68 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂P), 2.16 – 2.09 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂P)

¹³C {H} NMR (151 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 136.7 (NCHN), 135.0 (d, ⁴ J_{CP} = 3.0 Hz, PPh₃-*para*), 133.6 (d, ³ J_{CP} = 10.2 Hz, PPh₃-*meta*), 130.3 (d, ² J_{CP} = 12.6 Hz, PPh₃-*ortho*), 122.9 (NCHCHN), 122.2 (NCHCHN), 118.0 (d, ¹ J_{CP} = 86.3 Hz, PPh₃-*ipso*), 59.2 (NCH₂CH₂O), 51.7 (NCH₂CH₂O), 48.4 (d, ³ J_{CP} = 20.6 Hz, NCH₂CH₂CH₂P), 22.8 (d, ² J_{CP} = 2.4 Hz, NCH₂CH₂CH₂P), 17.9 (d, ¹ J_{CP} = 53.4 Hz, NCH₂CH₂CH₂P)

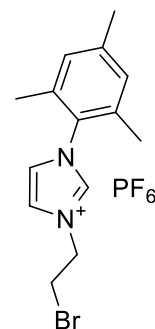
³¹P {H} NMR (243 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 24.64

2.31 wurde aus 310 mg (1.0 Äq, 0.99 mmol) **2.9** in 0.5 mL (5.4 Äq, 5.4 mmol) Phosphoroxychlorid gelöst und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Es wurden 7 mL Wasser zugegeben und für weitere 2 h gerührt. Anschließend wurde das Produkt mit Ammonium-Hexafluorophosphat Lösung ausgefällt. Es wurden 426 mg (0.97 mmol, 97 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

MS (ESI⁺): Berechnet für C₁₄H₁₈BrN₂⁺ (M⁺) m/z = 293.0648; Gefunden m/z = 293.0731

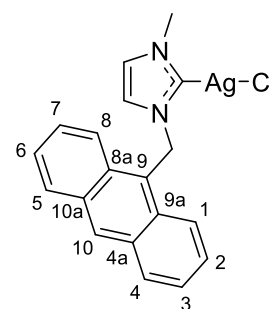
¹H NMR (400 MHz, MeCN-d₃) δ [ppm] = 8.66 (t, J = 1.6 Hz, 1H, NCHN), 7.69 (t, J = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN), 7.49 (t, J = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN), 7.13 (s, 2H, CH-*meta*), 4.66 (t, J = 5.7 Hz, 2H, NCH₂CH₂Br), 3.89 (t, J = 5.8 Hz, 2H, NCH₂CH₂Br), 2.36 (s, 3H, CH₃-*para*), 2.04 (s, 6H, CH₃-*ortho*)

¹³C {H} NMR (101 MHz, MeCN-d₃) δ [ppm] = 142.4 (C-*para*), 137.9 (NCHN), 135.8 (C-*ortho*), 131.8 (C-*ipso*), 130.5 (CH-*meta*), 125.4 (NCHCHN), 124.1 (NCHCHN), 52.1 (NCH₂CH₂Br), 31.6 (NCH₂CH₂Br), 21.1 (CH₃-*para*), 17.4 (CH₃-*ortho*)



4.5 Silber(I)-Carbenkomplexe

3.1 wurde nach der allgemeinen Route für Silbercarbenkomplexe aus 130 mg (1.0 Äq, 0.42 mmol) **2.1** und 54 mg (0.55 Äq, 0.23 mmol) Silber(I)oxid hergestellt. Das Rohprodukt wurde mit Wasser und Diethylether gewaschen und anschließend unter Vakuum getrocknet. Es wurden 120 mg (288 mmol, 68 %) eines gelben Feststoffs erhalten.

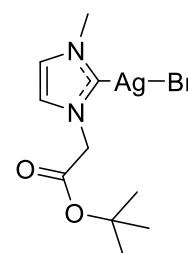


HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₃₈H₃₂AgN₄⁺ (M⁺) m/z = 651.1672; Gefunden m/z = 651.1677

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 8.59 (s, 1H, H10), 8.21 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H1/8), 8.09 (d, J = 8.1 Hz, 2H, H4/5), 7.61 (dd, J = 9.4, 6.0 Hz, 2H, H2/7), 7.53 (dd, J = 8.4, 6.5 Hz, 2H, H3/6), 6.75 (d, J = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN), 6.42 (d, J = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN), 6.25 (s, 2H, CH₂), 3.86 (s, 3H, CH₃)

¹³C {H} NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 180.2 (C-Ag), 131.6 (C4a/10a), 131.1 (C9), 130.2 (CH10), 129.8 (CH4/5), 128.0 (CH2/7), 125.6 (CH3/6), 124.1 (C8a/9a), 123.2 (CH1/8), 122.1 (NCHCHN), 120.7 (NCHCHN), 47.8 (CH₂), 39.2 (CH₃)

3.2 wurde nach der allgemeinen Route für Silbercarbenkomplexe aus 277 mg (1.0 Äq, 1.00 mmol) **2.2 • Br** und 127 mg (0.275 Äq, 0.55 mmol) Silber(I)oxid hergestellt. Das Rohprodukt wurde mit Wasser und Diethylether gewaschen und anschließend unter Vakuum getrocknet. Es wurden 292 mg (0.5 mmol, >99 %) eines gelblichen Feststoffs erhalten.

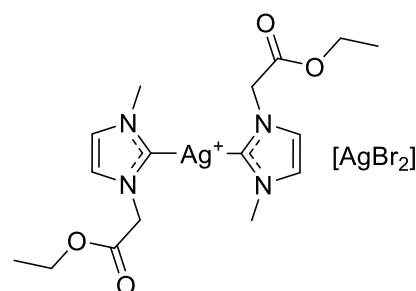


HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₂₀H₃₂AgN₄O₄⁺ (M⁺) m/z = 499.1469; Gefunden m/z = 499.1469

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7.06 (d, J = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN), 7.01 (d, J = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN), 4.80 (s, 2H, CH₂), 3.86 (s, 3H, NCH₃), 1.51 (s, 9H, CH₃-tBu)

¹³C {H} NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 183.1 (C-Ag), 166.5 (COO), 122.3 (NCHCHN), 84.0 (tBu), 53.1 (CH₂), 38.8 (NCH₃), 28.1 (CH₃-tBu)

3.3 wurde nach der allgemeinen Route für Silbercarbenkomplexe aus 249 mg (1.0 Äq, 1.00 mmol) **2.3** und 127 mg (0.55 Äq, 0.55 mmol) Silber(I)oxid hergestellt. Das Rohprodukt wurde mit Wasser und mit Diethylether gewaschen und anschließend unter Vakuum getrocknet. Es wurden 190 mg (0.53 mmol, 53 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

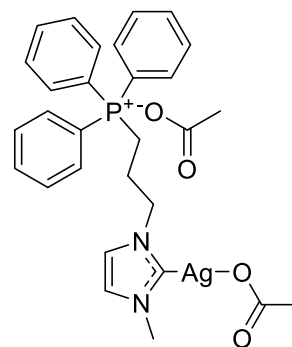


HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₁₆H₂₄AgN₄O₄⁺ (M⁺) m/z = 443.0843; Gefunden m/z = 443.0842

$$^1\text{H NMR (400 MHz, CDCl}_3\text{)} \delta [\text{ppm}] = 7.06 (\text{d}, J = 1.8 \text{ Hz}, 1\text{H}, \text{NCHCHN}), 7.01 (\text{d}, J = 1.8 \text{ Hz}, 1\text{H}, \text{NCHCHN}), 4.94 (\text{s}, 2\text{H}, \text{NCH}_2), 4.26 (\text{q}, J = 7.1 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{CH}_2\text{CH}_3), 3.88 (\text{s}, 3\text{H}, \text{NCH}_3), 1.32 (\text{t}, J = 7.2 \text{ Hz}, 3\text{H}, \text{CH}_2\text{CH}_3)$$

¹³C {¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 183.7 (C-Ag) 167.6 (COO), 122.6 (NCHCHN), 122.4 (NCH-CHN), 62.6 (CH₂CH₃), 52.7 (NCH₂), 39.0 (NCH₃), 14.2 (CH₂CH₃)

3.5 wurde aus 84 mg (5.0 Äq, 0.5 mmol) Silber(I)-Acetat und 55 mg (1.0 Äq, 0.1 mmol) **2.3** hergestellt in Dichlormethan hergestellt. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend über Celite filtriert. Das Produkt wurde mit Diethylether gefällt und das Lösungsmittel abdekantiert. Das Produkt wurde unter Vakuum getrocknet. Es wurden 50 mg (0.082 mmol, 82 %) eines grauen Öls erhalten.



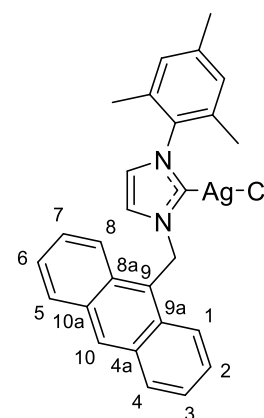
HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₂₇H₂₉AgN₂O₂P⁺ (M⁺) m/z = 551.1012; Gefunden m/z = 551.0996

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7.80 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN), 7.76 – 7.69 (m, 9H, PPh₃-*para/-ortho*), 7.66 – 7.61 (m, 6H, PPh₃-*meta*), 6.86 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H, NCHCHN), 4.45 (t, *J* = 7.0, 2H, NCH₂), 3.79 – 3.72 (m, 2H, CH₂P), 3.69 (s, 3H, NCH₃), 2.26 – 2.16 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 1.92 (s, 6H, CH₃COO)

¹³C {¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 178.0 (C-Ag), 177.6 (COO), 135.1 (d, ⁴J_{CP} = 3.1 Hz, PPh₃-*para*), 133.7 (d, ²J_{CP} = 10.2 Hz, PPh₃-*ortho*), 130.5 (d, ³J_{CP} = 12.6 Hz, PPh₃-*meta*), 124.3 (NCHCHN), 121.7 (NCHCHN), 118.1 (d, ¹J_{CP} = 86.3 Hz, PPh₃-*ipso*), 50.9 (d, ³J_{CP} = 20.2 Hz, NCH₂), 38.7 (NCH₃), 25.5 (d, ²J_{CP} = 3.2 Hz, CH₂CH₂CH₂), 23.71 (CH₃COO), 19.5 (d, ¹J_{CP} = 53.2 Hz, CH₂P)

$$^{31}\text{P} \{^1\text{H}\} \text{ NMR (162 MHz, CDCl}_3) \delta [\text{ppm}] = 24.48$$

3.6 wurde nach der allgemeinen Route für Silbercarbenkomplexe aus 50 mg (1.0 Äq, 0.12 mmol) **2.6** und 22 mg (1.6 Äq, 0.095 mmol) Silber(I)oxid hergestellt. Entfernung des Lösungsmittels lieferte 60 mg (0.115 mmol, 95 %) eines hellgelben Feststoffs.



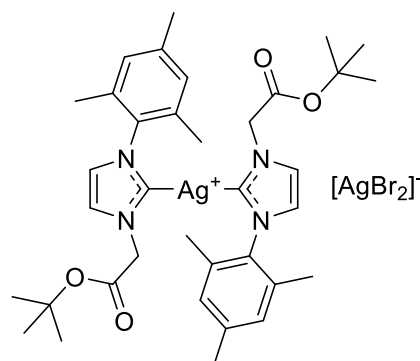
HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₅₄H₄₈AgN₄⁺ ([M-Cl+NHC]⁺) m/z = 859.2924; Gefunden m/z = 859.2923

HRMS (ESI⁺): Berechnet für [AgCl₂]⁺ (M⁺) m/z = 176.8433; Gefunden m/z = 176.8432

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 8.62 (s, 1H, H10), 8.32 (d, J = 8.9 Hz, 2H, H1/8), 8.11 (d, J = 8.3 Hz, 2H, H4/5), 7.63 (dd, J = 8.5, 6.9 Hz, 2H, H2/7), 7.55 (dd, J = 8.4, 6.5 Hz, 2H, H3/6), 6.97 (s, 2H, CH-*meta*), 6.71 (d, J = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN), 6.59 (d, J = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN), 6.41 (s, 2H, CH_2), 2.34 (s, 3H, CH_3 -*para*), 1.99 (s, 6H, CH_3 -*ortho*)

^{13}C {H} NMR (151 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 181.5 (d, $^1J_{\text{CAg}}$ = 260 Hz), 139.8 (C-*para*), 135.5 (C-*ipso*), 134.9 (C-*ortho*), 131.7 (C4a/10a), 131.1 (C9), 130.2 (CH10), 129.8 (CH-*meta*/CH4/5), 129.7 (CH-*meta*/CH4/5), 127.9 (CH2/7), 125.7 (CH3/6), 123.1 (CH1/8), 122.8 (NCHCHN), 120.0 (NCHCHN) 40.2 (CH_2), 21.2 (CH_3 -*para*), 17.9 (CH_3 -*ortho*)

3.7 wurde nach der allgemeinen Route für Silbercarbenkomplexe aus 393 mg (1.0 Äq, 1.03 mmol) **2.7 • Br** und 140 mg (0.6 Äq, 0.60 mmol) Silber(I)oxid hergestellt. Das Rohprodukt wurde mit Wasser und Diethylether gewaschen und anschließend unter Vakuum getrocknet. Es wurden 436 mg (0.98 mmol, 98 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

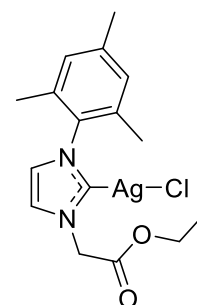


HRMS (ESI⁺): Berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{AgN}_4\text{O}_4^+$ (M^+) m/z = 707.2721; Gefunden m/z = 707.2709

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.23 (s, 1H, NCHCHN), 6.97 (s, 1H, NCHCHN), 6.96 (s, 2H, CH-*meta*), 4.89 (s, 2H, CH_2), 2.33 (s, 3H, CH_3 -*para*), 1.99 (s, 6H, CH_3 -*ortho*), 1.51 (s, 9H, *t*Bu)

^{13}C {H} NMR (151 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 182.9 (C-Ag), 166.3 (COO), 139.9 (C-*para*), 134.9 (C-*ortho*), 129.7 (CH-*meta*), 123.1 (NCHCHN), 122.3 (NCHCHN), 84.2 (*t*Bu), 53.5 (CH_2), 28.2 (CH_3 -*t*Bu), 21.2 (CH_3 -*para*), 17.8 (CH_3 -*ortho*)

3.8 wurde nach der allgemeinen Route für Silbercarbenkomplexe aus 100 mg (1.0 Äq, 0.32 mmol) **2.10** und 40 mg (0.57 Äq, 0.17 mmol) Silber(I)oxid hergestellt. Das Rohprodukt wurde mit Wasser und Diethylether gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Es wurden 82 mg (0.20 mmol, 62 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.



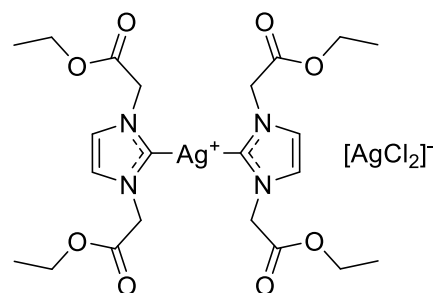
HRMS (ESI⁺): Berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{40}\text{AgN}_4\text{O}_4^+$ ([M-Cl+NHC]⁺) m/z = 654.2095; Gefunden m/z = 651.2090

HRMS (ESI⁻): Berechnet für $[\text{AgCl}_2]^-$ (M^-) m/z = 176.8434; Gefunden m/z = 176.8433

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.24 (t, J = 2.0 Hz, 1H, NCHCHN), 6.99 (t, J = 2.0 Hz, 1H, NCHCHN), 6.96 (s, 2H, CH-*meta*), 5.00 (s, 2H, NCH_2), 4.29 (q, J = 7.2 Hz, 2H, CH_2CH_3), 2.33 (s, 3H, CH_3 -*para*), 1.99 (s, 6H, CH_3 -*ortho*), 1.34 (t, J = 7.1 Hz, 3H, CH_2CH_3)

^{13}C {H} NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 182.2 (C-Ag), 167.2 (COO), 139.9 (C-*para*), 135.1 (C-*ipso*), 134.8 (C-*ortho*), 129.7 (CH-*meta*), 123.3 (NCHCHN), 122.4 (NCHCHN), 62.7 (CH_2CH_3), 52.8 (NCH $_2$), 21.1 (CH_3 -*para*), 17.4 (CH_3 -*ortho*), 14.2 (CH_2CH_3)

3.9 wurde nach der allgemeinen Route für Silbercarbenkomplexe aus 276 mg (1.0 Äq, 1.0 mmol) **2.13** und 136 mg (1.2 Äq, 0.59 mmol) Silber(I)oxid hergestellt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und zweimal mit Wasser gewaschen. Entfernung des Lösungsmittels lieferte 40 mg (0.064 mmol 13 %) eines farblosen Feststoffs.



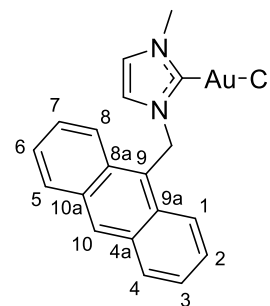
HRMS (ESI $^+$): Berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{AgN}_4\text{O}_8^+$ (M^+) m/z = 587.1266; Gefunden m/z = 587.1268

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.13 (s, 4H, NCHCHN), 4.92 (s, 8H, NCH $_2$), 4.26 (q, J = 7.2 Hz, 8H, COOCH_2), 1.31 (t, J = 7.2 Hz, 12H, CH_3)

^{13}C {H} NMR (151 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 183.5 (C-Ag), 167.2 (COO), 122.8 (NCHCHN), 62.6 (COOCH_2), 52.9 (NCH $_2$), 18.5 (CH_3)

4.5 Gold(I)-Mono-Carbenkomplexe

4.1 wurde über Route 1 aus 100 mg (1.0 Äq, 0.24 mmol) **3.1** und 78 mg (1.0 Äq, 0.24 mmol) Gold(I)-Tetrahydrothiophen-Chlorid hergestellt. Das Rohprodukt wurde mit Wasser und Diethylether gewaschen und anschließend unter Vakuum getrocknet. Es wurden 120 mg (0.23 mmol, 99 %) eines gelben Feststoffs erhalten.

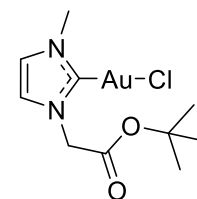


HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₁₉H₁₆AuClN₂Na⁺ ([M+Na]⁺) m/z = 527.0560; Gefunden m/z = 527.0561

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 8.59 (s, 1H, H10), 8.28 (d, J = 8.9 Hz, 2H, H1/8), 8.08 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H4/5), 7.61 (ddd, J = 8.9, 6.6, 1.28 Hz, 2H, H2/7), 7.53 (ddd, J = 7.8, 6.6, 1.1 Hz, 2H, H3/6), 6.69 (d, J = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN), 6.35 (s, 2H, CH₂), 6.33 (d, J = 1.89 Hz, 1H, NCHCHN), 3.88 (s, 3H, NCH₃)

¹³C {H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 171.4 (C-Au), 131.6 (C4a/10a), 131.1 (C8a/9a), 130.2 (CH10), 129.7 (CH4/5), 128.0 (CH2/7), 125.6 (CHCH3/6), 123.9 (C9), 123.3 (CH1/8), 121.7 (NCHCHN), 119.9 (NCHCHN), 47.2 (CH₂), 38.6 (CH₃)

Route 1: **4.2** wurde über Route 1 aus 100 mg (1.0 Äq, 0.26 mmol) **3.2** und 84 mg (1.0 Äq, 0.26 mmol) Gold(I)-Tetrahydrothiophen-Chlorid hergestellt. Das entstandene Rohprodukt wurde mit Wasser und Diethylether gewaschen und anschließend unter Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde anschließend säulenchromatographisch (1 : 1 Ethylacetat : Cyclohexan) gereinigt. Es wurden 40 mg (0.09 mmol, 36 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.



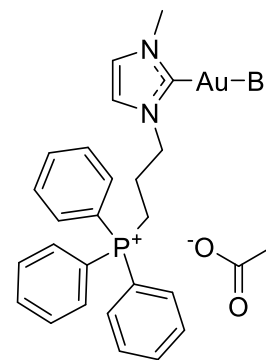
Route 2: **4.2** wurde über Route 2 aus 100 mg (1.0 Äq, 0.43 mmol) **2.2** und 138 mg (1.0 Äq, 0.43 mmol) Gold(I)-Tetrahydrothiophen-Chlorid mit 120 mg (2.0 Äq, 0.87 mmol) Kaliumcarbonat hergestellt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Dichlormethan) gereinigt. Es wurden 50 mg (0.12 mmol, 27 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₁₀H₁₆AuClN₂NaO₂⁺ ([M+Na]⁺) m/z = 451.0458; Gefunden m/z = 451.0454

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7.04 (d, J = 1.7 Hz, 1H, NCHCHN), 6.97 (d, J = 1.7 Hz, 1H, NCHCHN), 4.87 (s, 2H, CH₂), 3.86 (s, 3H, NCH₃), 1.51 (s, 9H, CH₃-*t*Bu)

¹³C {H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 173.1 (C-Au), 166.2 (COO), 121.8 (NCHCHN), 84.1 (C-*t*Bu), 52.6 (CH₂), 38.5 (NCH₃), 28.2 (CH₃-*t*Bu)

4.3 wurde über eine Abwandlung von Route 1 aus 25 mg (1.0 Äq, 0.04 mmol) **3.5** und 13 mg (1.0 Äq, 0.04 mmol) Gold(I)-Tetrahydrothiophen-Chlorid und 25 mg (5.75 Äq, 0.23 mmol) Tetramethylammonium-Chlorid hergestellt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde mit Wasser und Aceton gewaschen und anschließend unter Vakuum getrocknet. Es wurden 10 mg (0.15 mmol, 38 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.



HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₂₅H₂₆AuClN₂P⁺ (M⁺) m/z = 617.1182; Gefunden m/z = 617.1183

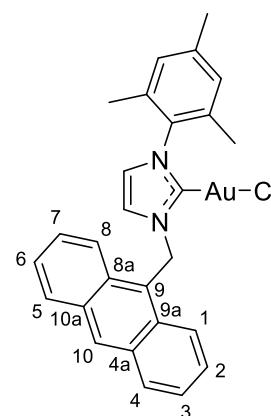
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7.82 – 7.77 (m, 3H, PPh₃-*para*), 7.76 – 7.70 (m, 13H, PPh₃-*meta/-ortho/NCHCHN*), 6.86 (d, J = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN), 4.44 (t, J = 7.3 Hz, 2H, NCH₂), 3.74 (s, 3H, CH₃), 3.71 – 3.63 (m, 2H, CH₂P), 2.44 – 2.33 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂)

¹³C {H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 169.7 (C-Au), 135.4 (d, $^4J_{CP}$ = 3.0 Hz, PPh₃-*para*), 133.7 (d, $^2J_{CP}$ = 10.0 Hz, PPh₃-*ortho*), 130.8 (d, $^3J_{CP}$ = 12.6 Hz, PPh₃-*meta*), 123.8 (NCHCHN) 121.4 (NCHCHN), 117.9 (d, $^1J_{CP}$ = 86.4 Hz, PPh₃-*ipso*), 50.5 (d, $^3J_{CP}$ = 19.6 Hz, NCH₂), 38.3 (CH₃), 25.1 (d, $^2J_{CP}$ = CH₂CH₂CH₂), 19.8 (d, $^1J_{CP}$ = 53.3 Hz, CH₂P)

³¹P {H} NMR (162 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 24.23

4.5 wurde über Route 1 aus 60 mg (1.0 Äq, 0.12 mmol) **3.5** und 65 mg (1.0 Äq, 0.12 mmol) Gold(I)-Tetrahydrothiophen-Chlorid hergestellt. Das Rohprodukt wurde mit Wasser und Diethylether gewaschen und anschließend unter Vakuum getrocknet. Es wurden 68 mg (0.11 mmol, 92 %) eines gelben Feststoffs erhalten.

HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₂₇H₂₄AuClN₂Na⁺ ([M+Na]⁺) m/z = 631.1186; Gefunden m/z = 631.1183

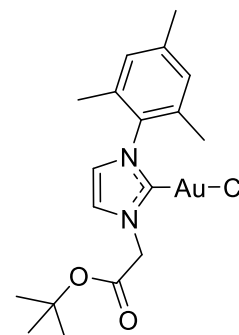


¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 8.60 (s, 1H, H10), 8.40 (d, J = 8.9 Hz, 2H, H1/8), 8.10 (d, J = 8.4 Hz, 2H, H4/5), 7.63 (t, J = 7.5 Hz, 2H, H2/7), 7.55 (t, J = 7.4 Hz, 2H, H3/6), 6.96 (s, 2H, CH-*meta*), 6.63 (d, J = 1.5 Hz, 1H, NCHCHN), 6.52 (d, J = 1.5 Hz, 1H, NCHCHN), 6.49 (s, 2H, CH₂), 2.32 (s, 3H, CH₃-*para*), 2.03 (s, 6H, CH₃-*ortho*)

¹³C {H} NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 172.4 (C-Au), 139.9 (C-*para*), 135.0 (C-*ortho*), 134.9 (C-*ipso*), 131.6 (C4a/10a), 131.2 (C8a/9a), 130.2 (CH10), 129.7 (CH4/5), 129.6 (CH-*meta*), 127.9 (CH2/7),

125.6 (CH₃/6), 124.3 (C₉), 123.3 (CH₁/8), 122.2 (NCHCHN), 120.0 (NCHCHN), 47.5 (CH₂), 21.2 (CH₃-*para*), 18.0 (CH₃-*ortho*)

4.6 wurde über Route 2 aus 100 mg (1.0 Äq, 0.30 mmol) **2.7** und 96 mg (1.0 Äq, 0.30 mmol) Gold(I)-Tetrahydrothiophen-Chlorid mit 90 mg (5.0 Äq, 1.54 mmol) Kaliumcarbonat hergestellt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Dichlormethan) gereinigt und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Es wurden 73 mg (0.14 mmol, 45 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

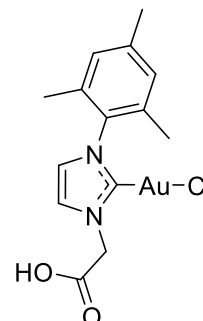


HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₁₈H₂₄AuClN₂NaO₂ ([M+Na]⁺) m/z = 555.1084; Gefunden m/z = 555.1082

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7.22 (d, J = 2.0 Hz, 1H, NCHCHN), 6.95 (s, 2H, CH-*meta*), 6.91 (d, J = 2.0 Hz, 1H, NCHCHN), 4.99 (s, 2H, CH₂), 2.33 (s, 3H, CH₃-*para*), 2.02 (s, 6H, CH₃-*ortho*), 1.52 (s, 9H, *tert*-Bu)

¹³C {¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 173.8 (C-Au), 165.8 (COO), 139.8 (C-*para*), 134.8 (C-*ortho*), 129.4 (CH-*meta*), 122.3 (NCHCHN), 121.7 (NCHCHN), 83.9 (C-*tert*-Bu), 52.6 (CH₂), 28.1 (CH₃-*tert*-Bu), 21.1 (CH₃-*para*), 17.8 (CH₃-*ortho*)

4.7 wurde aus **4.6** hergestellt. 100 mg (0.19 mmol) **4.6** wurde für 0.5 h auf 185 °C erhitzt. Das entstandene schwarz-gelbe Rohprodukt wurde mit Aceton extrahiert und säulenchromatographisch (3:1 Aceton:Methanol) gereinigt. Entfernung des Lösungsmittels lieferte 71 mg (0.15 mmol, 78 %) eines farblosen Feststoffs.



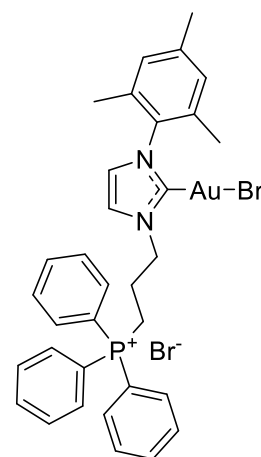
HRMS (ESI⁻): Berechnet für C₁₄H₁₅AuClN₂O₂⁻ ([M-H]⁺) m/z = 475.0493; Gefunden m/z = 475.0494

¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 7.69 (d, J = 1.3 Hz, 1H, NCHCHN), 7.44 (d, J = 1.4 Hz, 1H, NCHCHN), 7.07 (CH-*meta*), 4.93 (CH₂), 2.31 (CH₃-*para*), 1.97 (CH₃-*ortho*)

¹³C {¹H} NMR (151 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 170.8 (C-Au), 168.4 (COOH), 138.7 (C-*para*), 134.5 (C-*ortho*), 128.9 (CH-*meta*), 123.3 (NCHCHN), 122.0 (NCHCHN), 52.0 (CH₂), 20.3 (CH₃-*para*), 17.1 (CH₃-*ortho*)

4.8 wurde über Route 2 aus 85 mg (1.0 Äq, 0.13 mmol) **2.8**, 50 mg (1.1 Äq, 0.14 mmol) Gold(I)-Tetrahydrothiophen-Bromid und 20 mg (1.1 Äq, 0.14 mmol) Kaliumcarbonat hergestellt. Das Rohprodukt wurde aus Acetonitril umkristallisiert. Es wurden 90 mg (0.11 mmol, 76 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₃₃H₃₄AuBrN₂P⁺ (M⁺) m/z = 765.1303; Gefunden m/z = 765.1306



¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 7.94 – 7.89 (m, 3H, PPh₃-*para*), 7.84 – 7.76 (m, 13H, PPh₃-*ortho*/*-meta*, NCHCHN), 7.51 (d, J = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN), 7.06 (s, 2H, CH-*meta*), 4.40 (t, J = 7.0 Hz, 2H, NCH₂), 3.75 – 3.67 (m, 2H, CH₂P), 2.30 (s, 3H, CH₃-*para*), 2.24 – 2.14 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 1.92 (s, 6H, CH₃-*ortho*)

¹³C {H} NMR (101 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 169.4 (C-Au), 138.9 (C-*para*), 135.1 (d, $^4J_{CP}$ = 2.8 Hz, PPh₃-*para*), 134.4 (C-*ortho*), 133.6 (d, $^3J_{CP}$ = 10.2 Hz, PPh₃-*meta*), 130.4 (d, $^2J_{CP}$ = 12.5 Hz, PPh₃-*ortho*), 129.0 (CH-*meta*), 123.2 (NCHCHN), 122.2 (NCHCHN), 118.1 (d, $^1J_{CP}$ = 86.3 Hz, PPh₃-*ipso*), 51.0 (NCH₂), 23.8 (d, $^2J_{CP}$ = 3.8 Hz, CH₂CH₂CH₂), 20.6 (CH₃-*para*), 17.9 (CH₂P) 17.4 (CH₃-*ortho*)

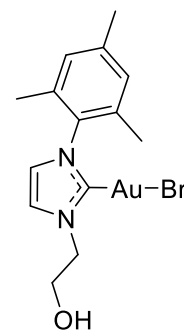
³¹P {H} NMR (162 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 23.84

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 8.30 (d, J = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN), 7.80 – 7.75 (m, 9H, PPh₃-*para*/*-ortho*), 7.72 – 7.69 (m, 6H, PPh₃-*meta*), 6.87 (s, 2H, CH-*meta*), 6.74 (d, J = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN), 4.74 (t, J = 7.1 Hz, 2H, NCH₂), 3.83 – 3.78 (m, 2H, CH₂P), 2.54 – 2.47 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.26 (s, 3H, CH₃-*para*), 1.87 (s, 6H, CH₃-*ortho*)

¹³C {H} NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 174.1 (C-Au), 139.5 (C-*para*), 135.4 (d, $^4J_{CP}$ = 3.1 Hz, PPh₃-*para*), 134.9 (C-*ipso*), 134.5 (C-*ortho*), 133.6 (d, $^3J_{CP}$ = 10.0 Hz, PPh₃-*meta*), 130.9 (d, $^2J_{CP}$ = 12.6 Hz, PPh₃-*ortho*), 129.4 (CH-*meta*), 124.1 (NCHCHN), 121.3 (NCHCHN), 117.7 (d, $^1J_{CP}$ = 86.5 Hz, PPh₃-*ipso*), 50.0 (d, $^3J_{CP}$ = 194 Hz, NCH₂), 25.2 (d, $^2J_{CP}$ = 3.3 Hz, CH₂CH₂CH₂), 21.1 (CH₃-*para*), 20.5 (d, $^1J_{CP}$ = 53.6 Hz, CH₂P) 17.8 (CH₃-*ortho*)

³¹P {H} NMR (243 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 24.58

4.9 wurde nach Route 2 aus 70 mg (1.0 Äq, 0.5 mmol) Kaliumcarbonat, 155 g (1.0 Äq, 0.5 mmol) **2.9** und 182 g (1.0 Äq, 0.5 mmol) Gold(I)-Tetrahydrothiophen-Bromid in Aceton bei 60 °C innerhalb von 24 h hergestellt. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert und mit Aceton und Wasser gewaschen. Es wurden 142 mg (0.3 mmol, 60 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

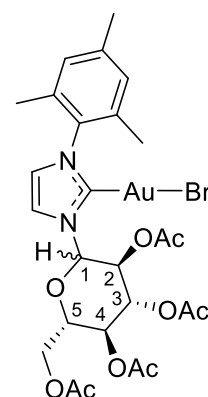


HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₁₄H₁₈AuBrN₂NaO ([M+Na]⁺) m/z = 529.0160; Gefunden m/z = 529.0162

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7.43 (t, J = 1.5 Hz, 1H, NCHCHN), 6.93 (s, 2H, CH-*meta*), 6.83 (t, J = 1.5 Hz, 1H, NCHCHN), 4.42 (t, J = 5.2 Hz, 2H, NCH₂), 4.01 (t, J = 5.2 Hz, 2H, CH₂OH), 2.30 (s, 3H, CH₃-*para*), 1.98 (s, 6H, CH₃-*ortho*)

¹³C {H} NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 174.8 (C-Au), 139.6 (C-*para*), 134.9 (C-*ortho*), 129.40 (CH-*meta*), 122.3 (NCHCHN), 121.8 (NCHCHN), 61.9 (CH₂OH), 53.5 (NCH₂), 21.2 (CH₃-*para*), 17.9 (CH₃-*ortho*)

4.10 wurde nach Route 2 aus 100 mg (1.0 Äq, 0.17 mmol) **2.12** und 61 mg (1.0 Äq, 0.17 mmol) Gold(I)-Tetrahydrothiophen-Bromid mit 23 mg (1.0 Äq, 0.17 mmol) Kaliumcarbonat hergestellt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde in Dichlormethan aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Erneutes Entfernen des Lösungsmittels lieferte 66 mg (0.08 mmol, 47 %) einer braunen, klebrigen Substanz.

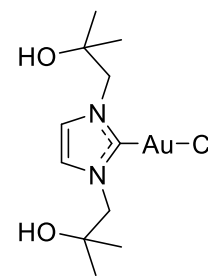


MS (ESI⁺): Berechnet für C₂₆H₃₂AuBrN₂NaO₉⁺ ([M+Na]⁺) m/z = 815.0849; Gefunden m/z = 815.0978

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7.49 (d, J = 2.0 Hz, 1H, NCHCHN-α), 7.40 (d, J = 2.2 Hz, 1H, NCHCHN-β), 6.97 – 6.92 (m, 6H, NCHCHN-α/β, CH-*meta*), 6.73 (d, J = 3.2 Hz, 1H, H1-α), 6.14 (d, J = 9.0 Hz, H1-β), 5.61 – 4.90 (m, 6H, H2/3/4), 4.44 – 4.05 (m, 6H, H5/CH₂), 2.31 (s, 3H, CH₃-*para*), 2.29 (s, 3H, CH₃-*para*), 2.18 – 1.92 (m, 36H, CH₃-*ortho/para*, CH₃Ac)

¹³C {H} NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 176.2 (C-Au-α), 175.7 (C-Au-β), 170.6 – 167.9 (COO), 139.8 (C-*para*), 139.2 (C-*para*), 135.1 (C-*ortho*), 134.5 (C-*ipso*), 129.0 (CH-*meta*), 123.4 (NCHCHN), 120.4 (NCHCHN), 119.2 (NCHCHN-α), 117.7 (NCHCHN-β), 86.5 (CH1-β), 81.8 (CH1-α), 74.9 – 66.7 (C-2/3/4/5), 62.1 (CH₂), 61.4 (CH₂), 20.9 – 17.2 (CH₃)

4.11 wurde nach Route 2 aus 57 mg (1.0 Äq, 0.21 mmol) **2.15** und 66 mg (1.0 Äq, 0.21 mmol) Gold(I)-Tetrahydrothiophen-Chlorid mit 38 mg (Äq, mmol) Kaliumcarbonat in Aceton bei 60 °C innerhalb von 24 h hergestellt. Das Rohprodukt wurde über Kieselgel filtriert. Entfernung des Lösungsmittels lieferte 7 mg (0.16 mmol, 7 %) eines farblosen Feststoffs.

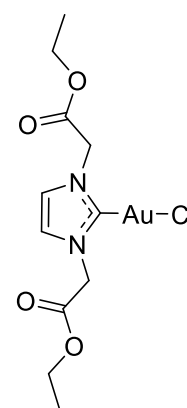


HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₁₁H₂₀AuClN₂NaO₂⁺ ([M+Na⁺]) m/z = 467.0771; Gefunden m/z = 467.0774

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7.22 (s, 2H, NCHCHN), 4.22 (s, 4H, CH₂), 1.29 (s, 6H, CH₃)

¹³C {H} NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 172.5 (C-Au), 122.1 (NCHCHN), 70.9 (CH₂CMe₂OH), 61.0 (CH₂), 27.9 (CH₃)

4.12 nach Route 2 aus 50 mg (1.0 Äq, 0.18 mmol) **2.13 • Cl** und 57 mg (1.0 Äq, 0.18 mmol) Gold(I)-Tetrahydrothiophen-Chlorid mit 40 mg (1.6 Äq, 0.29 mmol) Kaliumcarbonat hergestellt. Das Lösungsmittel wurde entfernt, das Rohprodukt in Dichlormethan aufgenommen und über eine Kieselgelsäule filtriert. Erneutes Entfernen des Lösungsmittels lieferte 81 mg (0.17 mmol, 95 %) eines farblosen Feststoffs.

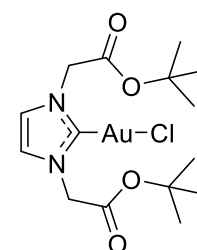


HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₁₁H₁₆AuClN₂NaO₄⁺ ([M+Na⁺]) m/z = 495.0356; Gefunden m/z = 495.0357

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7.10 (s, 2H, CH), 5.01 (s, 4H, NCH₂), 4.28 (q, J = 7.2 Hz, 4H, CH₂CH₃), 1.33 (t, J = 7.2 Hz, 6H, CH₃)

¹³C {H} NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 174.7 (C-Au), 166.9 (COO), 122.2 (CH), 62.7 (CH₂CH₃), 52.1 (NCH₂), 14.2 (CH₃)

4.13 wurde über Route 2 aus 100 mg (2.0 Äq, 0.3 mmol) **2.14** und aus 96 mg (1.0 Äq, 0.15 mmol) Gold(I)-Tetrahydrothiophen-Chlorid mit 50 mg (2.4 Äq, 0.36 mmol) Kaliumcarbonat hergestellt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Dichlormethan) gereinigt und anschließend mit Wasser und *n*-Pentan gewaschen. Es wurden 43 mg (0.08 mmol, 27 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

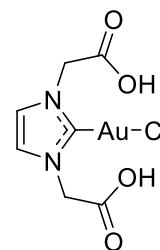


HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₁₅H₂₄AuClN₂NaO₄⁺ ([M+Na⁺]) m/z = 551.0982; Gefunden m/z = 551.0979

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.08 (s, 2H, CH), 4.89 (s, 4H, CH_2), 1.50 (s, 18H, CH_3)

^{13}C {H} NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 174.1 (C-Au), 165.8 (COO), 122.0 (CH), 83.9 (tBu), 27.8 (CH_3)

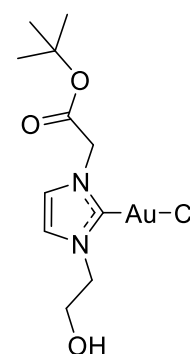
4.14 wurde aus **4.13** hergestellt. 120 mg (0.23 mmol) **4.13** wurden für 0.5 h auf 160 °C erhitzt. Das entstandene Rohprodukt wurde mit Wasser extrahiert und filtriert. Entfernung des Lösungsmittels lieferte 43 mg (0.10 mmol, 44 %) eines farblosen Feststoffs.



^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ [ppm] = 7.31 (s, 2H, CH), 5.06 (s, 4H, CH_2)

^{13}C {H} NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ [ppm] = 173.1 (C-Au, COO), 124.4 (CH), 51.5 (CH_2)

4.15 wurde über Route 2 aus 263 mg (1.0 Äq, 1.0 mmol) **2.15** und 321 mg (1.0 Äq, 1.0 mmol) Gold(I)-Tetrahydrothiophen-Chlorid mit 157 mg (1.1 Äq, 1.1 mmol) Kaliumcarbonat hergestellt. Entfernung des Lösungsmittels lieferte 265 mg eines farblos Feststoffs (0.58 mmol, 58 %).

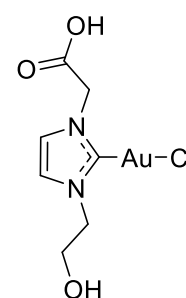


HRMS (ESI^+): Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{AuClN}_2\text{NaO}_3^+$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) m/z = 481.0564; Gefunden m/z = 481.0563

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.16 (d, J = 2.0 Hz, 1H, CH), 7.05 (d, J = 2.0 Hz, 1H, CH), 4.87 (s, 2H, NCH_2COO), 4.27 (dt, J = 5.7, 4.5 Hz, 2H, NCH_2CH_2), 3.96 (q, J = 5.2 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2.86 (t, J = 5.6 Hz, 1H, OH), 1.48 (s, 9H, CH_3 -tBu)

^{13}C {H} NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 171.9 (C-Au), 166.5 (COO), 122.4 (CH), 121.8 (CH), 84.2 (C-tBu), 62.0 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 53.7 (NCH_2CH_2), 52.7 (NCH_2COO), 28.2 (CH_3 -tBu)

4.16 sollte thermisch aus **4.15** hergestellt werden. **4.15** wurde für 30 Minuten auf 160 °C erhitzt. Das Rohprodukt wurde mit Ethanol extrahiert. Entfernung des Lösungsmittels lieferte einen farblosen Feststoff, welcher sowohl **4.16** als auch **5.5** beinhaltete. Die NMR-spektroskopische Auswertung erfolgte mittels 2D-Spektren.

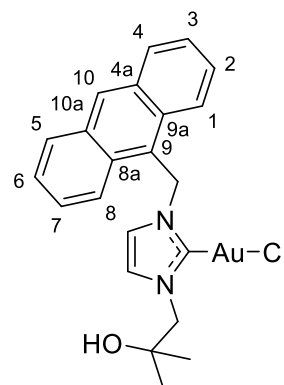


HRMS (ESI^+): Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{AuClN}_2\text{NaO}_3^+$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) m/z = 424.9938; Gefunden m/z = 424.9939

^1H NMR (400 MHz, D_2O) δ [ppm] = 7.33 – 7.26 (m, 2H, CH), 5.03 (s, CH_2COO), 4.35 – 4.30 (m, 2H, NCH_2CH_2), 4.00 – 3.95 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)

^{13}C {H} NMR (101 MHz, D_2O) δ [ppm] = 174.34 (COO), 171.2 (C-Au), 124.6 (CH), 124.0 (CH), 54.1 (NCH_2COO)

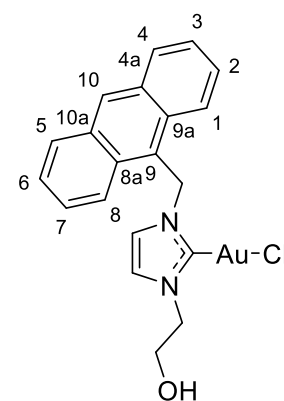
4.19 wurde nach abgewandelter Route 2 aus 37 mg (1.0 Äq, 0.10 mmol) **2.20**, 32 mg (1.0 Äq, 0.10 mmol) Gold(I)-Tetrahydrothiophen-Chlorid und 16 mg (1.1 Äq, 0.11 mmol) Kaliumcarbonat hergestellt. Das Rohprodukt wurde in Dichlormethan gelöst, auf eine Kieselgelsäule aufgetragen und mit Dichlormethan gewaschen. Anschließend wurde das Produkt mit Aceton von der Säule gespült. Das Produkt wurde aus Acetonitril umkristallisiert. Es wurden 45 mg (0.079 mmol, 79 %) eines gelben Feststoffs erhalten.



^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 8.54 (s, 1H, H10), 8.24 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H4/5), 8.05 (d, J = 7.9 Hz, 2H, H1/8), 7.57 – 7.50 (m, 4H, H2/3/6/7), 6.97 (d, J = 1.97 Hz, 1H, NCHCHN), 6.26 (s, 3H, NCHCHN/ CH_2An), 4.23 (s, 2H, CH_2/BuOH), 1.30 (s, 6H, CH_3)

^{13}C {H} NMR (151 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 171.5 (C-Au), 131.5 (C4a/10a), 131.0 (C8a/9a), 130.1 (CH10), 129.6 (CH1/8), 127.9 (CH2/3/6/7), 125.6 (CH2/3/6/7), 123.2 (CH4/5), 122.5 (NCHCHN), 119.4 (NCHCHN), 70.8 (tBuOH-quartär), 61.3 (CH_2/BuOH), 47.2 (CH_2An), 27.8 (CH_3)

4.20 wurde nach Route 2 aus 90 mg (1.0 Äq, 0.27 mmol) **2.16**, 85 mg (1.0 Äq, 0.27 mmol) Gold(I)-Tetrahydrothiophen-Chlorid und 77 mg (2.1 Äq, 0.56 mmol) Kaliumcarbonat hergestellt. Entfernung des Lösungsmittels lieferte 74 mg (0.14 mmol, 51 %) eines gelben Feststoffs.

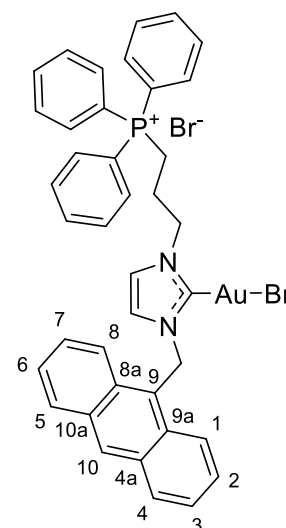


HRMS (ESI $^+$): Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{AuN}_2\text{NaO}^+$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) m/z = 557.0666; Gefunden m/z = 557.0667

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 8.57 (s, 1H, H10), 8.29 (dd, J = 8.9, 0.9 Hz, 2H, H4/5), 8.07 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H1/8), 7.62 – 7.58 (m, 2H, H3/6), 7.54 – 7.50 (m, 2H, H2/7), 6.88 (d, J = 2.0 Hz, NCHCHN), 6.34 (s, 2H, NCH_2An), 6.32 (d, J = 2.0 Hz, 1H, NCHCHN), 4.35 (t, J = 5.1 Hz, 2H, NCH_2CH_2), 4.08 (t, J = 5.1 Hz, 2H, CH_2OH)

^{13}C {H} NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 170.4 (C-Au), 131.5 (C4a/10a), 131.2 (C8a/9a), 130.1 (CH10), 129.6 (CH1/8), 128.0 (CH1/8), 125.6 (CH3/6), 123.4 (CH4/5), 122.0 (NCHCHN), 119.7 (NCHCHN), 62.3 (CH_2OH), 53.9 (NCH_2CH_2), 47.4 (NCH_2An)

4.21 wurde in einer zweischrittigen Synthese hergestellt. Es wurden 50 mg (1.0 Äq, 0.07 mmol) **2.23** mit 10 mg (0.57 Äq, 0.04 mmol) Silber(I)Oxid in Dichlormethan versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 24 h unter Lichtabschluss bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und mit 27 mg (1.0 Äq, 0.07 mmol) Gold(I)-Tetrahydrothiophen-Bromid versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h gerührt und anschließend über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Produkt unter Vakuum getrocknet. Es wurden 47 mg (0.05 mmol, 71 %) eines hellgelben Feststoffs erhalten.



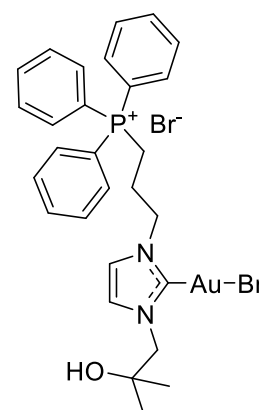
HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₃₉H₃₄AuBrN₂P⁺ (M⁺) m/z = 837.1303; Gefunden m/z = 837.1304

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 8.56 (s, 1H, H10), 8.24 (dd, J = 1.4, 8.4 Hz, 2H, H1/8), 8.06 (dd, J = 1.4, 8.5 Hz, H4/5), 7.73 – 7.68 (m, 6H, PPh₃-ortho), 7.54 – 7.45 (m, 13H, H2/3/6/7, PPh₃-meta, PPh₃-para), 6.79 (d, J = 2.0 Hz, NCHCHN), 6.28 (d, J = 2.0 Hz, NCHCHN), 6.27 (s, 2H, NCH₂An), 4.33 (t, J = 6.9 Hz, 2H, NCH₂CH₂), 2.37 – 2.28 (m, 2H, CH₂P), 2.22 – 2.14 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂)

¹³C {H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 174.1 (C-Au), 132.7 (C4a/C10a), 132.2 (d, ⁴ J_{CP} = 2.7 Hz, PPh₃-para), 131.0 (C-An), 130.8 (d, ² J_{CP} = 9.6 Hz, PPh₃-ortho), 130.1 (CH10), 129.7 (CH4/5), 129.0 (d, ³ J_{CP} = 11.8 Hz, PPh₃-meta), 127.9 (C-An), 125.6 (C-An), 123.8 (C-An), 123.1 (CH1/8), 120.7 (NCHCHN), 120.0 (NCHCHN), 51.4 (d, ³ J_{CP} = 13.0 Hz, NCH₂CH₂), 47.2 (NCH₂An), 26.5 (d, ¹ J_{CP} = 71.4 Hz, CH₂P), 23.6 (d, ² J_{CP} = 3.5 Hz, CH₂CH₂CH₂)

³¹P {H} NMR (162 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 32.15

4.24 wurde nach Route 2 aus 60 mg (1.0 Äq, 0.10 mmol) **2.26**, 37 mg (1.0 Äq, 0.10 mmol) Gold(I)-Tetrahydrothiophen-Chlorid und 15 mg (1.1 Äq, 0.11 mmol) Kaliumcarbonat hergestellt. Das Rohprodukt wurde aus Acetonitril umkristallisiert. Es wurden 24 mg (0.03 mmol, 30 %) farbloser Kristalle erhalten.



HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₂₈H₃₂AuBrN₂OP⁺ (M⁺) m/z = 719.1096; Gefunden m/z = 719.1096

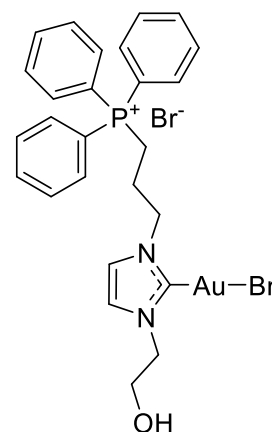
¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 7.93 – 7.88 (m, 3H, PPh₃-para), 7.82 – 7.76 (m, 12H, PPh₃-ortho/-meta), 7.45 (d, J = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN), 7.36 (d, J = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN), 4.84 (s, 1H, OH),

4.29 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H, NCH_2CH_2), 4.05 (s, 2H, $\text{NCH}_2\text{CMe}_2\text{OH}$), 3.72 – 3.62 (m, 2H, CH_2P), 2.14 – 2.12 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.10 (s, 6H, CH_3)

^{13}C {H} NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ [ppm] = 172.5 (C-Au), 135.1 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.7$ Hz, PPh_3 -*para*), 133.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.2$ Hz, PPh_3 -*ortho*), 130.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.7$ Hz, PPh_3 -*meta*), 123.2 (NCHCHN), 120.7, (NCHCHN), 118.1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 86.1$ Hz, PPh_3 -*ipso*), 68.6 (CMe_2OH), 60.7 ($\text{NCH}_2\text{CMe}_2\text{OH}$), 50.5 (NCH_2CH_2), 27.6 (CH_3), 24.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)

^{31}P {H} NMR (162 MHz, DMSO-d_6) δ [ppm] = 23.96

4.25 wurde aus 200 mg (1.0 Äq, 0.35 mmol) **2.27**, 128 mg (1.0 Äq, 0.35 mmol) Gold(I)-Tetrahydrothiophen-Bromid und 84 mg (1.7 Äq, 0.61 mmol) Kaliumcarbonat in Aceton bei 60 °C in 20 h hergestellt. Das unlösliche Rohprodukt wurde abgetrennt und mit Aceton und Wasser gewaschen. Anschließend wurde das Rohprodukt in Acetonitril gelöst und filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt aus Acetonitril : Chloroform (1 : 2) umkristallisiert. Es wurden 204 mg (0.26 mmol, 75 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.



HRMS (ESI⁺): Berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{AuBrN}_2\text{OP}^+$ (M^+) $m/z = 691.0783$; Gefunden $m/z = 691.0783$

^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ [ppm] = 7.93 – 7.88 (m, 3H, PPh_3 -*para*), 7.83 – 7.77 (m, 12H, PPh_3 -*ortho/meta*), 7.49 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H, NCHCHN), 7.46 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H, NCHCHN), 5.02 (t, $J = 5.3$ Hz, 1H, OH), 4.29 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4.14 (t, $J = 5.5$ Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3.77 – 3.68 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 2.17 – 2.09 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)

^{13}C {H} NMR (101 MHz, DMSO-d_6) δ [ppm] = 171.5 (C-Au), 135.0 (d, $^4J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, PPh_3 -*para*), 133.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.2$ Hz, PPh_3 -*ortho*), 130.4 (d, $^3J_{\text{CP}} = 12.5$ Hz, PPh_3 -*meta*), 122.3 (NCHCHN), 121.4 (NCHCHN), 118.1 (d, $^1J_{\text{CP}} = 86.3$ Hz, PPh_3 -*ipso*), 60.3 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 53.12 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 50.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 20.4$ Hz, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 23.85 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.8$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 17.9 (d, $^1J_{\text{CP}} = 52.7$ Hz, CH_2P)

^{31}P {H} NMR (162 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] = 23.96

4.27 wurde nach Route 2 aus 24 mg (1.0 Äq, 0.025 mmol) **2.27** und 10 mg (1.0 Äq, 0.025 mmol) Gold(I)-Tetrahydrothiophen-Bromid mit 10 mg (2.8 Äq, 0.07 mmol) Kaliumcarbonat hergestellt. Entfernung des Lösungsmittels lieferte 12 mg (0.011 mmol, 45 %) eines farblosen Feststoffs.

HRMS (ESI $^+$): Berechnet für $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{AuBrN}_2\text{O}_9\text{P}^+$ (M^+) m/z = 977.1471; Gefunden m/z = 997.1471

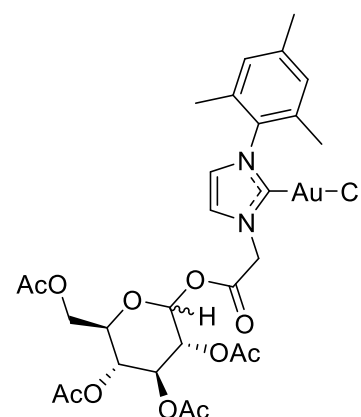
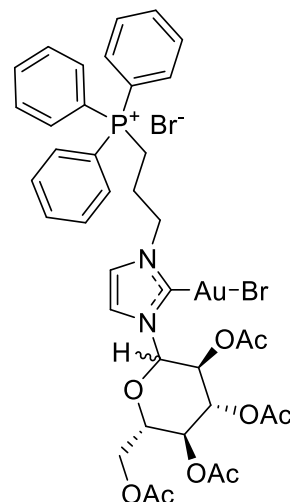
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 8.03 – 7.55 (m, $\text{PPh}_3/\text{NCHCHN}$), 5.69 – 5.65 (m, Glu), 5.50 – 5.25 (m, Glu), 4.56 – 4.18 (m, Glu/ NCH_2), 3.61 – 3.57 (m, CH_2P), 2.07 – 1.97 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2/\text{CH}_3$)

^{13}C {H} NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 170.8 (C-Au), 170.2 (C-Au)

^{31}P {H} NMR (162 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 29.37, 28.29, 28.16, 27.93

4.28 wurde aus 50 mg (1.0 Äq, 0.10 mmol) **4.7** und 38 mg (1.0 Äq, 0.10 mmol) 2,3,4,6-Tetraacetyl-D-glucose mit 51 mg (2.5 Äq, 0.25 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid und 31 mg (2.5 Äq, 0.25 mmol) 4-(Dimethylamino)pyridin in Dichlormethan bei 35 °C in 24 h hergestellt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt anschließend in kaltem Acetonitril aufgenommen. Ausfallender *N,N'*-Dicyclohexylharnstoff wurde abfiltriert. Anschließend wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (5 : 5 : 1 Ethylacetat : Cyclohexan : Aceton) gereinigt. Entfernung des Lösungsmittels lieferte 6 mg (0.007 mmol, 7 %) eines farblosen Öls.

HRMS (ESI $^+$): Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{AuClN}_2\text{NaO}_{11}^+$ (M^+) m/z = 829.1409; Gefunden m/z = 829.1409



4.6 Gold(I)-Bis-Carbenkomplexe

5.1 wurde über Route 3 aus 50 mg (1.0 Äq, 0.21 mmol) **2.2** und 69 mg (2.0 Äq, 0.21 mmol) Gold(I)-Tetrahydrothiophen-Chlorid mit 65 mg (2.2 Äq, 0.47 mmol) Kaliumcarbonat in Methanol bei 65 °C hergestellt. Es wurden 86 mg (0.18 mmol, 84 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₁₂H₁₅AuN₄NaO₄ ([M+Na]⁺) m/z = 499.0651; Gefunden m/z = 499.0656; Berechnet für C₁₂H₁₄AuN₄Na₂O₄⁺ ([M-H+2Na]⁺) m/z = 521.0470; Gefunden m/z = 521.0477

¹H NMR (600 MHz, D₂O) δ [ppm] = 7.14 (s, 2H, CH), 7.13 (s, 2H, CH), 4.74 (s, 4H, CH₂), 3.82 (s, 6H, CH₃)

¹³C {H} NMR (151 MHz, D₂O) δ [ppm] = 185.3 (C-Au), 175.1 (COO), 122.5 (CH), 122.3 (CH), 37.2 (CH₃)

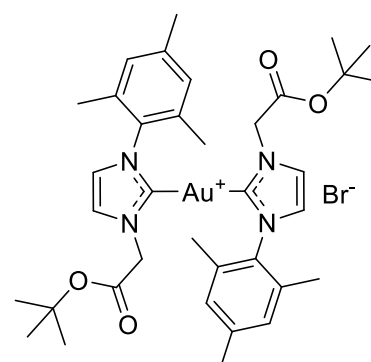
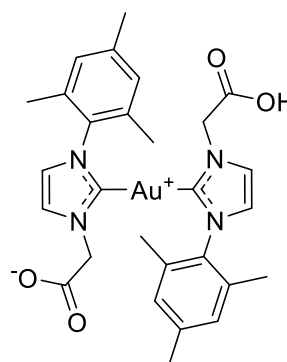
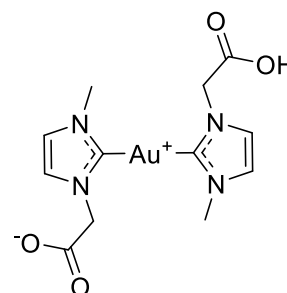
5.2 wurde über Route 3 aus 417 mg (2.0 Äq, 1.24 mmol) **2.7** und 200 mg (1.0 Äq, 0.62 mmol) Gold(I)-Tetrahydrothiophen-Chlorid mit 380 mg (4.4 Äq, 2.75 mmol) Kaliumcarbonat in Methanol bei 65 °C hergestellt. Es wurden 418 mg (0.61 mmol, 98 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₂₈H₃₂AuN₄O₄⁺ ([M+H]⁺) m/z = 685.2084; Gefunden m/z = 685.2085

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 7.48 (d, J = 1.8 Hz, 2H, NCHCHN), 7.20 (d, J = 1.8 Hz, 2H, NCHCHN), 6.91 (s, 4H, CH-*meta*), 4.49 (s, 4H, CH₂), 2.36 (s, 6H, CH₃-*para*), 1.66 (s, 12H, CH₃-*ortho*)

¹³C {H} NMR (101 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 184.0 (C-Au-C), 169.0 (COO), 138.5 (C-*para*), 134.7 (C-*ortho*), 124.0 (NCHCHN), 128.8 (CH-*meta*), 20.8 (CH₃-*para*), 17.2 (CH₃-*ortho*)

5.3 wurde als Nebenprodukt bei der Synthese von **4.6** erhalten. Nach Route 2 wurden 76 mg **2.7** (1.0 Äq, 0.20 mmol) und 73 mg (2.0 Äq, 0.20 mmol) Gold(I)-Tetrahydrothiophen-Chlorid mit 30 mg (1.1 Äq, 0.22 mmol) in Aceton bei 60 °C für 96 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt in Dichlormethan gelöst und über Kieselgel filtriert. Anschließend wurde das Produkt mit Methanol vom Kieselgel gespült. Entfernung des Lösungsmittels lieferte 45 mg (0.05 mmol, 50 %)



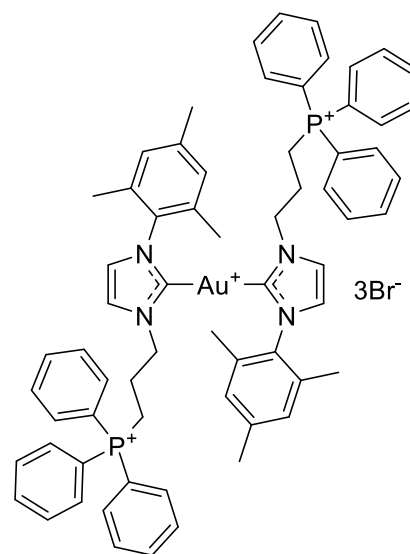
HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₃₆H₄₈AuN₄O₄⁺ (M⁺) m/z = 797.3336; Gefunden m/z = 797.3338

¹H NMR (600 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 7.69 (d, J = 1.9 Hz, 2H, NCHCHN), 6.89 (s, 4H, CH-*meta*), 6.88 (d, J = 1.9 Hz, 2H, NCHCHN), 4.96 (s, 4H, CH₂), 2.49 (s, 6H, CH₃-*para*), 1.77 (s, 12H, CH₃-*ortho*), 1.47 (s, 18H, CH₃-*t*Bu)

¹³C {¹H} NMR (151 MHz, DMSO-d₆) δ [ppm] = 185.7 (C-Au), 166.3 (COO), 139.6 (C-*para*), 135.0 (C-*ortho*), 134.6 (C-*ipso*), 129.3 (CH-*meta*), 124.2 (NCHCHN), 122.5 (NCHCHN), 83.6 (C-*t*Bu), 52.7 (CH₂), 28.2 (CH₃-*t*Bu), 21.4 (CH₃-*para*), 17.6 (CH₃-*ortho*)

5.4 wurde nach Route 3 aus 89 mg (2.0 Äq, 0.14 mmol) **2.8** und 25 mg (1.0 Äq, 0.07 mmol) Gold(I)-Tetrahydrothiophen-Bromid mit 31 mg (3.2 Äq, 0.22 mmol) Kaliumcarbonat und 100 mg Natriumsulfat hergestellt. Das Rohprodukt wurde mit Wasser und Diethylether gewaschen und anschließend unter Vakuum getrocknet. Es wurden 92 mg (0.06 mmol, 86 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.

HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₆₆H₆₈AuN₄P³⁺ (M³⁺) m/z = 391.8189; Gefunden m/z = 391.8191

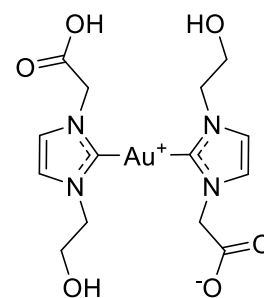


¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 8.35 (d, J = 1.9 Hz, 2H, NCHCHN), 7.97 – 7.93 (m, 12H, PPh₃-*ortho*), 7.74 – 7.71 (m, 6H, PPh₃-*para*), 7.65 – 7.62 (m, 12H, PPh₃-*meta*), 6.71 (s, 4H, CH-*meta*), 6.63 (d, J = 1.9 Hz, 2H, NCHCHN), 4.84 (t, J = 7.9 Hz, 4H, NCH₂), 4.37 – 4.32 (m, 4H, CH₂P), 2.41 – 2.36 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂), 2.23 (s, 6H, CH₃-*para*), 1.53 (s, 12H, CH₃-*ortho*)

¹³C {¹H} NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 183.4 (C-Au), 138.7 (C-*para*), 134.9 (d, ⁴ J_{CP} = 3.1 Hz, PPh₃-*para*), 134.7 (C-*ipso*), 134.3 (d, ² J_{CP} = 10.1 Hz, PPh₃-*ortho*), 130.4 (d, ³ J_{CP} = 12.7 Hz, PPh₃-*meta*), 124.1 (NCHCHN), 122.0 (NCHCHN), 118.3 (d, ¹ J_{CP} = 86.2 Hz, PPh₃-*ipso*), 50.5 (d, ³ J_{CP} = 22.6 Hz, NCH₂), 25.0 (d, ² J_{CP} = 3.7 Hz, CH₂CH₂CH₂), 21.3 (CH₃-*para*), 20.2 (d, ¹ J_{CP} = 52.4 Hz, CH₂P), 17.6 (CH₃-*ortho*)

³¹P {¹H} NMR (243 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 25.29

5.5 wurde nach Route 3 aus 263 mg (1.0 Äq, 1.0 mmol) **2.15** und 161 mg (0.5 Äq, 0.5 mmol) Gold(I)-Tetrahydrothiophen-Chlorid mit 157 mg (1.1 Äq, 1.1 mmol) Kaliumcarbonat hergestellt. Entfernung des Lösungsmittels lieferte 86 mg eines farblos Feststoffs (0.16 mmol, 32 %).

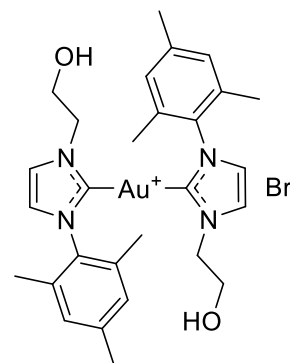


HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₁₄H₁₉AuN₄O₆Na⁺ ([M+Na⁺]) m/z = 559.0862; Gefunden m/z = 559.0865; Berechnet für C₁₄H₁₈AuN₄O₆Na₂⁺ ([M+2Na⁺]) m/z = 581.0682; Gefunden m/z = 581.0692

¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ [ppm] = 7.35 (d, J = 1.9 Hz, 2H, CH), 7.30 (d, J = 1.9 Hz, 2H, CH), 4.97 (s, 4H, NCH₂COO), 4.37 (t, J = 5.1 Hz, 4H, NCH₂CH₂OH), 4.04 (t, J = 5.2 Hz, 4H, NCH₂CH₂OH)

¹³C {H} NMR (101 MHz, D₂O) δ [ppm] = 186.3 (C-Au), 174.8 (COO), 124.2 (CH), 123.2 (CH), 62.5 (NCH₂CH₂OH), 54.3 (NCH₂COOH), 54.0 (NCH₂CH₂OH)

5.6 wurde aus 37 mg (1.0 Äq, 0.1 mmol) Gold(I)-Tetrahydrothiophen-Bromid und 65 mg (2.0 Äq, 0.2 mmol) **2.9** mit 33 mg (2.4 Äq, 0.24 mmol) Kaliumcarbonat in Methanol bei 65 °C innerhalb von 24 h hergestellt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt mit Dichlormethan extrahiert. Umkristallisation aus Acetonitril lieferte 66 mg (0.89 mmol, 89 %) eines farblosen Feststoffs.



HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₂₈H₃₆AuN₂O₂⁺ (M⁺) m/z = 657.2498; Gefunden m/z = 657.2499

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7.46 (d, J = 1.8 Hz, 2H, NCHCHN), 6.87 (s, CH-*meta*), 6.80 (d, J = 1.8 Hz, 2H, NCHCHN), 4.38 (t, J = 5.5 Hz, 4H, NCH₂), 4.00 (t, J = 5.4 Hz, 4H, CH₂OH), 2.39 (s, 6H, CH₃-*para*), 1.77 (s, 12H, CH₃-*ortho*)

¹³C {H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 184.8 (C-Au-C), 139.2 (C-*para*), 135.2 (C-*ortho*), 135.0 (C-*ipso*), 129.1 (CH-*meta*), 122.8 (NCHCHN), 122.0 (NCHCHN), 61.6 (CH₂OH), 54.0 (NCH₂), 21.3 (CH₃-*para*), 17.7 (CH₃-*ortho*)

5.7 wurde als Nebenprodukt bei der Synthese von **5.39** erhalten.

5.7 wurde aus der Reaktionsmischung mit Aceton ausgefällt, abfiltriert und unter Vakuum getrocknet. Es wurden 31 mg (0.025 mmol, 13 %)

HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₅₄H₅₈AuN₄OP₂S₂⁺ (M⁺) m/z = 1181.2933; Gefunden m/z = 1181.2938

¹H NMR (600 MHz, MeOD-d₄) δ [ppm] = 7.85 – 7.81 (m, 18H, PPh₃-*ortho*/*-para*), 7.73 – 7.70 (m, 12H, PPh₃-*meta*), 7.40 (d, J = 2.0 Hz, 2H, NCHCHN), 7.37 (d, J = 1.9 Hz, 2H, NCHCHN), 4.50 (t, J = 7.2 Hz, 4H, NCH₂CH₂CH₂P), 4.28 (t, J = 7.3 Hz, 4H, NCH₂CH₂CH₂S), 3.65 – 3.60 (m, 4H, NCH₂CH₂CH₂P), 2.76 (t, J = 6.9 Hz, 4H, NCH₂CH₂CH₂S), 2.33 – 2.27 (m, 4H, NCH₂CH₂CH₂P), 2.23 (p, J = 7.1 Hz, 4H, NCH₂CH₂CH₂S)

¹³C {H} NMR (151 MHz, MeOD-d₄) δ [ppm] = 184.7 (C-Au), 136.3 (d, $^4J_{CP}$ = 3.1 Hz, PPh₃-*para*), 135.0 (d, $^2J_{CP}$ = 10.0 Hz, PPh₃-*ortho*), 131.6 (d, $^3J_{CP}$ = 12.7 Hz, PPh₃-*meta*), 123.4 (NCHCHN), 123.0 (NCHCHN), 119.4 (d, $^1J_{CP}$ = 86.9 Hz, PPh₃-*ipso*), 51.7 (d, $^3J_{CP}$ = 22.6 Hz, NCH₂CH₂CH₂P), 51.1 (NCH₂CH₂CH₂S), 40.1 (NCH₂CH₂CH₂S)*, 28.4 (NCH₂CH₂CH₂S), 25.7 (d, $^2J_{CP}$ = 3.0 Hz, NCH₂CH₂CH₂P), 20.2 (d, $^1J_{CP}$ = 53.8 Hz, NCH₂CH₂CH₂P)

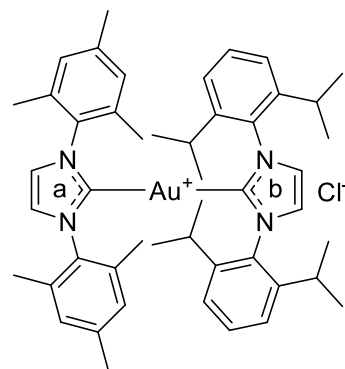
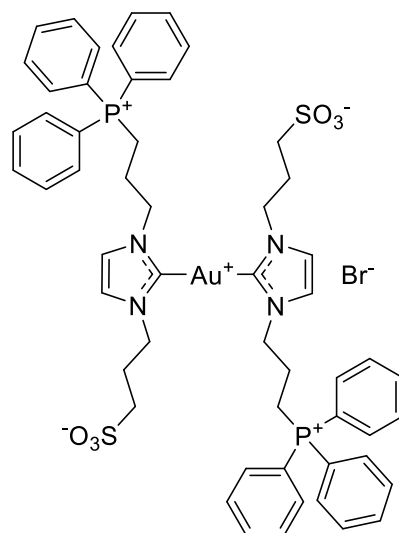
³¹P {H} NMR (243 MHz, MeOD-d₄) δ [ppm] = 24.75

*Das Signal liegt unter dem Signal des MeOD-d₄, ist jedoch in 2D Spektren zu beobachten.

5.8 wurde nach Route 4 aus 50 mg (1.0 Äq, 0.09 mmol) **IMesAuCl** und 40 mg (1.0 Äq, 0.09 mmol) N-(2,6-Bisdiisopropyl-phenyl)imidazolium-Chlorid mit 13 mg (1.0 Äq, 0.09 mmol) Kaliumcarbonat hergestellt. Das Rohprodukt säulenchromatographisch (Ethylacetat:Aceton:Dichlormethan; 3:6:1) gereinigt. Entfernung des Lösungsmittels lieferte 32 mg (0.035 mmol, 38 %) eines farblosen Feststoffs.

HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₄₈H₆₀AuN₄⁺ (M⁺) m/z = 889.4478; Gefunden m/z = 889.4478

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7.51 (t, J = 7.8 Hz, 2H, CH-*para*), 7.25 (s, 2H, NCHCHN-b), 7.13 (d, J = 7.8 Hz, 4H, CH-*meta*-b), 7.03 (s, 2H, NCHCHN-a), 6.75 (s, 4H, CH-*meta*-a), 2.36 (s, 6H, CH₃-*para*),

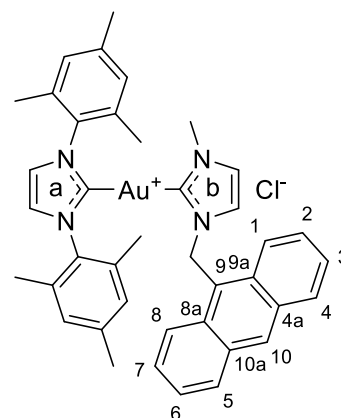


2.25 (sept, $J = 6.9$ Hz, 4H, CH-*i*Pr), 1.65 (s, 12H, CH₃-*ortho*), 1.10 (d, $J = 6.9$ Hz, 12H, CH₃-*i*Pr), 0.84 (d, $J = 6.9$ Hz, 12H, CH₃-*i*Pr)

¹³C {H} NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 186.4 (C-Au-b), 183.4 (C-Au-a), 145.3 (C-*ortho*-b), 139.4 (C-*para*-a), 134.4 (C-*ortho*-a), 134.0 (C-*ipso*-a), 133.6 (C-*ipso*-b), 130.7 (CH-*para*), 129.8 (CH-*meta*-a), 124.3 (NCHCHN-b), 124.0 (CH-*meta*-b), 123.8 (NCHCHN-a), 28.6 (CH-*i*Pr), 24.0 (CH₃-*i*Pr), 23.9 (CH₃-*i*Pr), 21.3 (CH₃-*para*), 17.2 (CH₃-*ortho*)

5.9 wurde nach Route 4 aus 50 mg (1.0 Äq, 0.09 mmol) **IMesAuCl** und 29 mg (1.0 Äq, 0.09 mmol) **2.1** mit 26 mg (2.1 Äq, 0.19 mmol) Kaliumcarbonat hergestellt. Entfernung des Lösungsmittels lieferte 66 mg (0.08 mmol, 89 %) eines gelben Feststoffs.

HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₄₀H₄₀AuN₄⁺ (M⁺) $m/z = 773.2913$; Gefunden $m/z = 773.2919$

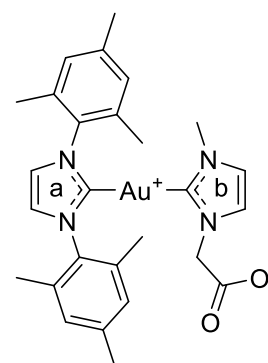


¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 8.57 (s, 1H, H10), 8.07 (dd, $J = 1.2$, 8.4 Hz, 2H, H1/8), 7.87 (dd, $J = 1.2$, 8.5 Hz, 2H, H4/5), 7.55 – 7.48 (m, 4H, H2/3/6/7), 7.41 (s, 2H, NCHCHN-a), 7.17 (d, $J = 1.9$ Hz, NCHCHN-b), 6.91 (s, 4H, CH-*meta*), 6.21 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H, NCHCHN-b), 5.55 (s, 2H, CH₂), 3.52 (s, 3H, CH₃ Imi-b), 2.22 (s, 12H, CH₃-*ortho*), 1.94 (s, 6H, CH₃-*para*)

¹³C {H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 187.1 (C-Au-a), 182.5 (C-Au-b), 140.4 (C-*para*), 134.9 (C-*ortho*), 134.6 (C-*ipso*), 131.4 (C4a/C10a), 130.9 (C9), 130.2 (H1/8), 129.7 (H10), 129.6 (CH-*meta*), 127.8 (H2/3/6/7), 125.5 (H2/3/6/7), 124.1 (NCHCHN-a), 123.6 (NCHCHN-b), 122.9 (H4/5), 120.0 (NCHCHN-b), 46.1 (CH₂), 37.9 (CH₃-b), 20.9 (CH₃-*para*), 18.0 (CH₃-*ortho*)

5.10 wurde nach Route 4 aus 115 mg (1.0 Äq, 0.21 mmol) **IMesAuCl** und 50 mg (1.0 Äq, 0.21 mmol) **2.2 • Cl** mit 90 mg (3.1 Äq, 0.65 mmol) Kaliumcarbonat hergestellt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (1:1 Dichlormethan:Methanol) gereinigt. Entfernung des Lösungsmittels lieferte 98 mg (0.15 mmol, 71 %) eines farblosen Feststoffs.

HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₂₇H₃₂AuN₄O₂⁺ ([M+H]⁺) $m/z = 641.2185$; Gefunden $m/z = 641.2185$

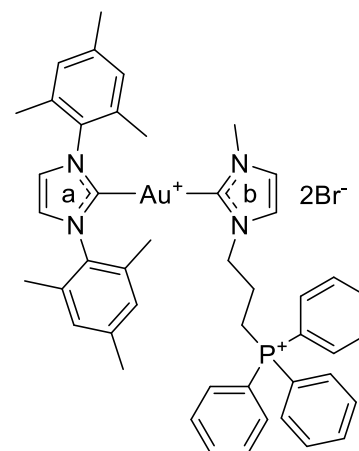


¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7.19 (s, 2H, NCHCHN-a), 7.09 (s, 1H, NCHCHN-b), 7.08 (s, 4H, CH-*meta*), 6.67 (s, 1H, NCHCHN-b), 4.25 (s, 2H, CH₂), 3.26 (s, 3H, CH₃-b), 2.38 (s, 6H, CH₃-*para*), 2.14 (s, 12H, CH₃-*ortho*)

^{13}C {H} NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 187.6 (C-Au-a), 182.7 (C-Au-b), 140.3 (C-*para*), 134.7 (C-*ortho*), 134.3 (C-*ipso*), 129.5 (CH-*meta*), 123.8 (NCHCHN-b), 122.8 (NCHCHN-a), 120.9 (NCHCHN-b), 54.6 (CH_2), 36.7 (CH_3 -b), 21.2 (CH_3 -*para*), 17.8 (CH_3 -*ortho*)

5.11 wurde nach Route 4 aus 55 mg (1.0 Äq, 0.10 mmol) **2.3** und 54 mg (1.0 Äq, 0.10 mmol) **IMesAuCl** mit 14 mg (1.1 Äq, 0.11 mmol) Kaliumcarbonat und 119 mg (10.0 Äq, 1.0 mmol) Kaliumbromid hergestellt. Entfernung des Lösungsmittels lieferte 81 mg (0.077 mmol, 77 %) eines beigen Feststoffs.

HRMS (ESI⁺): Berechnet für $\text{C}_{46}\text{H}_{50}\text{AuN}_4\text{P}^{2+}$ (M^{2+}) m/z = 443.1714; Gefunden m/z = 443.1714

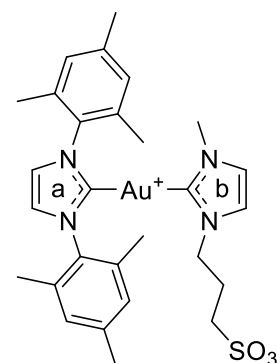


^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.94 (d, J = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN-b), 7.83 – 7.80 (m, 3H, PPh_3 -*para*), 7.78 – 7.71 (m, 12H, PPh_3 -*ortho/meta*), 7.29 (s, 2H, NCHCHN-a), 6.97 (d, J = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN-b), 6.93 (s, 4H, CH-*meta*), 4.16 (t, J = 6.1 Hz, 2H, NCH_2), 3.73 – 3.68 (m, 2H, CH_2P), 3.30 (s, 3H, NCH_3), 2.20 (s, 6H, CH_3 -*para*), 2.04 (s, 12H, CH_3 -*ortho*), 1.69 – 1.63 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)

^{13}C {H} NMR (151 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 186.8 (C-Au-a), 182.3 (C-Au-b), 140.2 (C-*para*), 135.5 (d, $^4J_{\text{CP}}$ = 3.1 Hz, PPh_3 -*para*), 134.9 (C-*ortho*), 134.5 (C-*ipso*), 133.8 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 10.0 Hz, PPh_3 -*ortho*), 130.9 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 12.6 Hz, PPh_3 -*meta*), 129.3 (CH-*meta*), 123.9 (NCHCHN-b), 123.4 (NCHCHN-a), 122.8 (NCHCHN-b), 117.7 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 86.6 Hz, PPh_3 -*ipso*), 49.5 (d, $^3J_{\text{CP}}$ = 18.1 Hz, NCH_2), 37.5 (NCH₃), 24.9 (d, $^2J_{\text{CP}}$ = 3.4 Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 21.2 (CH_3 -*para*), 19.9 (d, $^1J_{\text{CP}}$ = 53.0 Hz, CH_3P), 17.9 (CH_3 -*ortho*)

^{31}P {H} NMR (243 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 24.85

5.12 wurde nach Route 4 aus 51 mg (1.0 Äq, 0.25 mmol) **2.5** und 134 mg (1.0 Äq, 0.25 mmol) **IMesAuCl** mit 70 mg (2.0 Äq, 0.50 mmol) Kaliumcarbonat hergestellt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt anschließend mit Dichlormethan extrahiert. Erneutes Entfernen des Lösungsmittels lieferte 155 mg (0.22 mmol, 88 %) des Produktes als farblosen Feststoff.



HRMS (ESI⁺): Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{AuN}_4\text{NaO}_3\text{S}^+$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) m/z = 727.1988; Gefunden m/z = 727.1988

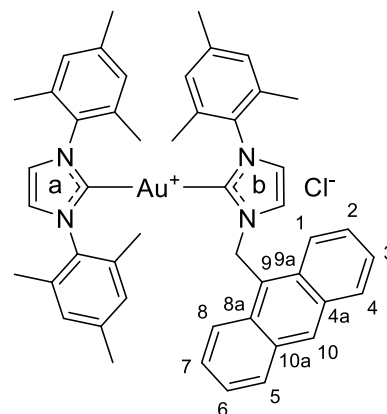
^1H NMR (400 MHz, MeCN-d_3) δ [ppm] = 7.47 (d, J = 0.9 Hz, 2H, NCHCHN-a), 7.17 (d, J = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN-b), 7.13 (s, 4H, CH-*meta*), 6.94 (d, J = 1.5 Hz, 1H, NCHCHN-b), 3.78 (t, J = 6.7 Hz), 3.26 (s,

3H, NCH₃), 2.36 (s, 6H, CH₃-*para*), 2.21 – 2.17 (m, 2H, CH₂S), 2.14 (s, 12H, CH₃-*ortho*), 1.78 (p, *J* = 7.0 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂)

¹³C {H} NMR (101 MHz, MeCN-d₃) δ [ppm] = 187.5 (C-Au-a), 183.5 (C-Au-b), 141.1 (C-*para*), 136.1 (C-*ortho*), 135.7 (C-*ipso*), 130.1 (CH-*meta*), 124.4 (NCHCHN-a), 123.4 (NCHCHN-b), 123.2 (NCHCHN-b), 50.2 (NCH₂), 48.3 (CH₂S), 37.6 (NCH₃), 28.8 (CH₂CH₂CH₂), 21.2 (CH₃-*para*), 17.9 (CH₃-*ortho*)

5.13 wurde nach Route 4 aus 84 mg (1.0 Äq, 0.20 mmol) **2.6** und 108 mg (1.0 Äq, 0.20 mmol) **IMesAuCl** mit 44 mg (1.5 Äq, 0.32 mmol) Kaliumcarbonat hergestellt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt anschließend mit Dichlormethan extrahiert. Erneutes Entfernen des Lösungsmittels lieferte 157 mg (0.17 mmol, 85 %) des Produktes als gelben Feststoff.

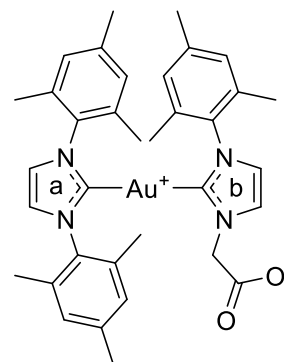
HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₄₈H₄₈AuN₄⁺ (M⁺) *m/z* = 877.3539; Gefunden *m/z* = 877.3542



¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 8.73 (s, 1H, H10), 8.19 (dp, *J* = 8.5, 0.6 Hz, 2H, H4/5), 8.12 (qd, *J* = 8.8, 0.9 Hz, 2H, H1/8), 7.61 (ddd, 8.4, 6.6, 10 Hz, 2H, H3/6), 7.52 (ddd, *J* = 8.9, 6.6, 1.4 Hz, 2H, H2/7), 7.44 (s, 2H, NCHCHN-a), 6.98 (d, *J* = 0.9 Hz, 4H, CH-*meta*-a), 6.97 (d, *J* = 0.9 Hz, 2H, CH-*meta*-b), 6.79 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN-b), 6.53 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN-b), 6.00 (s, 2H, CH₂), 2.43 (s, 3H, CH₃-*para*-b), 2.12 (s, 6H, CH₃-*para*-a), 2.03 (s, 12H, CH₃-*ortho*-a), 1.69 (s, 6H, CH₃-*ortho*-b)

¹³C {H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 186.4 (C-Au-a), 185.0 (C-Au-b), 140.7 (C-*para*-a), 140.4 (C-*para*-b), 135.9 (C-*ortho*-a), 135.7 (C-*ortho*-b), 135.5 (C-*ipso*-a), 132.4 (CH2/7), 131.7 (C8a/9a), 130.8 (C4a/10a), 130.4 (CH4/5), 130.1 (CH-*meta*-a), 129.9 (CH-*meta*-b), 128.4 (CH10), 126.4 (CH3/6), 125.6 (C9), 124.5 (NCHCHN-a), 124.3 (NCHCHN-b), 124.0 (CH1/8), 121.5 (NCHCHN-b), 47.4 (CH₂), 21.3 (CH₃-*para*-b), 21.0 (CH₃-*para*-a), 17.8 (CH₃-*ortho*-a), 17.4 (CH₃-*ortho*-b)

5.14 wurde über Route 4 aus 63 mg (1.0 Äq, 0.187 mmol) **2.7** und 100 mg (1.0 Äq, 0.187 mmol) **IMesAuCl** mit 30 mg (1.2 Äq, 0.217 mmol) Kaliumcarbonat hergestellt. Das erhaltene Rohprodukt wurde auf eine Kieselgelsäule aufgetragen und mit einer Lösungsmittelmischung Dichlormethan:Ethanol (8:2) gewaschen. Anschließend wurde das Produkt mit einer Lösungsmittelmischung Dichlormethan:Methanol (1:1) hinuntergespült. Entfernung des Lösungsmittels lieferte 91 mg (0.117 mmol, 62 %) eines farblosen Feststoffs.

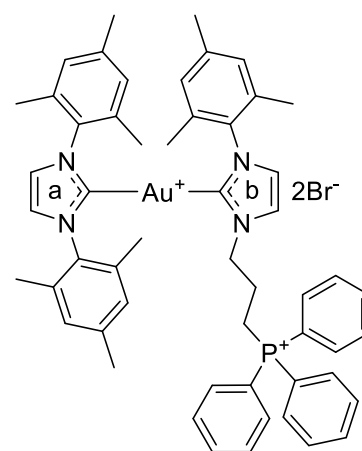


HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₃₅H₄₀AuN₄O₂ ([M+H]⁺) m/z = 745.2811; Gefunden m/z = 745.2814

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7.52 (d, J = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN-b), 7.06 (s, 2H, NCHCHN-a), 6.98 (s, 4H, CH-*meta*-a), 6.82 (s, 2H, CH-*meta*-b), 6.63 (d, J = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN-b), 4.49 (s, 2H, CH₂), 2.40 (s, 6H, CH₃-*para*-a), 2.38 (s, 3H, CH₃-*para*-b), 1.90 (s, 12H, CH₃-*ortho*-a), 1.67 (s, 6H, CH₃-*ortho*-b)

¹³C {H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 186.7 (C-Au-a), 182.5 (C-Au-b), 168.8 (COO), 139.9 (C-*para*-a), 138.6 (C-*para*-b), 135.4 (C-*ortho*-b), 134.5 (C-*ortho*-a), 134.1 (C-*ipso*), 129.4 (CH-*meta*-a), 128.7 (CH-*meta*-b), 124.2 (NCHCHN-b), 122.6 (NCHCHN-a), 120.8 (NCHCHN-b), 54.3 (CH₂) 21.2 (CH₃-*para*-a), 21.1 (CH₃-*para*-b), 17.6 (CH₃-*ortho*-b), 17.5 (CH₃-*ortho*-a)

5.15 wurde nach Route 4 aus 69 mg (1.0 Äq, 0.13 mmol) **IMesAuCl** und 84 mg (1.0 Äq, 0.13 mmol) **2.8** mit 25 mg (1.4 Äq, 0.18 mmol) Kaliumcarbonat und 228 mg (11.0 Äq., 1.43 mmol) Lithiumbromid hergestellt. Das Rohprodukt wurde mit Wasser gewaschen und anschließend auf eine Kieselgelsäule aufgetragen. Die Säule wurde zunächst mit Dichlormethan gespült und das Produkt anschließend mit Methanol hinunter gewaschen. Entfernung des Lösungsmittels lieferte 44 mg (0.035 mmol, 27 %) eines gelben Feststoffs.



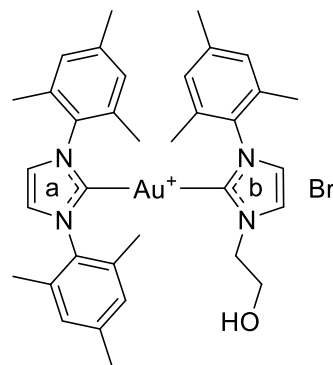
HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₅₄H₅₈AuN₄P²⁺ (M²⁺) m/z = 495.2027; Gefunden m/z = 495.2027; Berechnet für C₄₈H₅₃AuN₄OP⁺ ([M+O-C₆H₅]⁺) m/z = 929.3617; Gefunden m/z = 929.3618

¹H NMR (600 MHz, MeOD-d₄) δ [ppm] = 7.98 – 7.95 (m, 3H, PPh₃-*para*), 7.82 – 7.74 (m, 12H, PPh₃-*ortho*/*meta*), 7.69 (d, J = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN-b), 7.50 (s, 2H, NCHCHN-a), 7.17 (d, J = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN-b), 6.98 (s, 4H, CH-*meta*-a), 6.94 (s, 2H, CH-*meta*-b), 4.15 (t, J = 6.2 Hz, 2H, NCH₂), 3.30 – 3.25 (m, 2H, CH₂P), 2.44 (s, 3H, CH₃-*para*-b), 2.30 (s, 6H, CH₃-*para*-a), 2.00 – 1.97 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 1.93 (s, 12H, CH₃-*ortho*-a), 1.67 (s, 6H, CH₃-*ortho*-b)

¹³C {H} NMR (151 MHz, MeOD-d₄) δ [ppm] = 186.3 (C-Au-a), 184.9 (C-Au-b), 141.1 (C-*para*-b), 140.8 (C-*para*-a), 136.8 (d, ⁴ J_{CP} = 3.1 Hz, PPh₃-*para*), 136.0 (C-*ortho*-a), 135.9 (C-*ipso*-b), 135.8 (C-*ipso*-a), 135.7 (C-*ortho*-b), 134.8 (d, ² J_{CP} = 10.0 Hz, PPh₃-*ortho*), 131.9 (d, ³ J_{CP} = 12.7 Hz, PPh₃-*meta*), 130.3 (CH-*meta*-a), 130.2 (CH-*meta*-b), 125.0 (NCHCHN-a), 124.9 (NCHCHN-b), 124.0 (NCHCHN-b), 119.1 (d, ¹ J_{CP} = 86.8 Hz, PPh₃-*ipso*), 51.2 (d, ³ J_{CP} = 18.3 Hz, NCH₂), 25.7 (d, ² J_{CP} = 2.7 Hz, 21.4 (CH₃-*para*-b), 21.3 (CH₃-*para*-a), 20.3 (CH₂P), 17.8 (CH₃-*ortho*-a), 17.6 (CH₃-*ortho*-b)

^{31}P {H} NMR (243 MHz, MeOD-d_4) δ [ppm] = 23.81

5.16 wurde aus 53 mg (1.0 Äq, 0.10 mmol) **IMesAuCl** und 31 mg **2.9** (1.0 Äq, 0.10 mmol) mit 107 mg (12.3 Äq, 1.23 mmol) Lithiumbromid und 22 mg (1.6 Äq, 0.16 mmol) Kaliumcarbonat nach Route 4 in 24 h hergestellt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der resultierende Feststoff mit Dichlormethan extrahiert. Erneutes Entfernen des Lösungsmittels und anschließende Umkristallisation aus Acetonitril lieferten 43 mg (0.053 mmol, 53 %) eines farblosen Feststoffs.

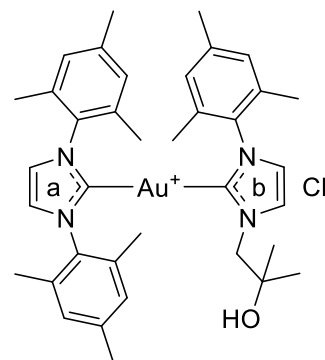


HRMS (ESI⁺): Berechnet für $\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{AuN}_4\text{O}$ (M^+) m/z = 731.3019; Gefunden m/z = 731.3019

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.79 (d, J = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN-b), 7.15 (s, 2H, NCHCHN-a), 6.92 (s, 4H, CH-*meta*-a), 6.76 (s, 2H, CH-*meta*-b), 6.60 (d, J = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN-b), 4.69 (t, J = 6.4 Hz, 1H, OH), 4.10 (t, J = 5.1 Hz, 2H, NCH_2), 3.57 (q, J = 5.1 Hz, 2H, CH_2OH), 2.37 (s, 9H, CH_3 -*para*), 1.88 (s, 12H, CH_3 -*ortho*-a), 1.62 (s, 6H, CH_3 -*ortho*-b)

^{13}C {H} NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 186.4 (C-Au-a), 182.6 (C-Au-b), 139.9 (C-*para*-a), 138.8 (C-*para*-b), 134.9 (C-*ortho*-b), 134.7 (C-*ipso*-b), 133.5 (C-*ortho*-a), 134.2 (C-*ipso*-a), 129.3 (CH-*meta*-a), 128.9 (CH-*meta*-b), 124.8 (NCHCHN-b), 123.0 (NCHCHN-a), 121.1 (NCHCHN-b), 62.0 (CH_2OH), 53.4 (NCH_2), 21.9 (CH_3 -*para*), 17.5 (CH_3 -*ortho*-a), 17.4 (CH_3 -*ortho*-b)

5.17 wurde nach Route 4 aus 25.5 mg (1.0 Äq, 0.048 mmol) **IMesAuCl** und 14 mg **2.11** (1.0 Äq, 0.048 mmol) und 7 mg (1.1 Äq, 0.05 mmol) Kaliumcarbonat nach Route 4 hergestellt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der resultierende Feststoff mit Dichlormethan extrahiert. Erneutes Entfernen des Lösungsmittels und anschließende Umkristallisation aus Acetonitril lieferten 32 mg (0.040 mmol, 84 %) eines farblosen Feststoffs.



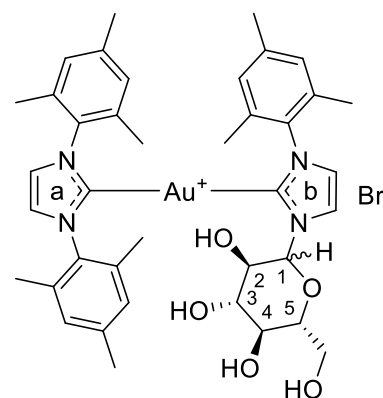
HRMS (ESI⁺): Berechnet für $\text{C}_{37}\text{H}_{46}\text{AuN}_4\text{O}^+$ (M^+) m/z = 759.3332; Gefunden m/z = 759.3333

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 8.07 (d, J = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN-b), 7.11 (s, 2H, NCHCHN-a), 6.97 (s, 2H, CH-*meta*-b), 6.96 (s, 4H, CH-*meta*-a), 6.62 (d, J = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN-b), 4.17 (s, 2H, CH_2), 2.41 (s, 3H, CH_3 -*para*-b), 2.40 (s, 6H, CH_3 -*para*-a), 1.91 (s, 12H, CH_3 -*ortho*-a), 1.64 (s, 6H, CH_3 -*ortho*-b), 0.90 (s, 6H, CH_3 -*i*Bu)

^{13}C {H} NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 186.5 (C-Au-a), 182.4 (Au-C-b), 139.9 (C-*para*-a), 138.4 (C-*para*-b), 134.9 (C-*ortho*-b), 134.2 (C-*ortho*-a), 131.0 (C-*ipso*-a), 129.1 (CH-*meta*-a), 128.9 (CH-*meta*-b)

b), 125.6 (NCHCHN-b), 122.7 (NCHCHN-a), 120.8 (NCHCHN-b), 69.0 (C-*i*Bu), 60.1 (CH₂), 26.7 (CH₃-*i*Bu), 21.2 (CH₃-*para*), 17.3 (CH₃-*ortho*)

5.18 wurde nach Route 4 aus 54 mg (1.0 Äq, 0.1 mmol) **IMesAuCl** und 60 mg (1.0 Äq, 0.1 mmol) **2.12** mit 28 mg (2.0 Äq, 0.2 mmol) Kaliumcarbonat und 119 mg (10.0 Äq, 1.0 mmol) Kaliumbromid hergestellt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt mit Dichlormethan extrahiert. Umkristallisation aus Acetonitril lieferte 89 mg (0.096 mmol, 96 %) eines farblosen Feststoffs.

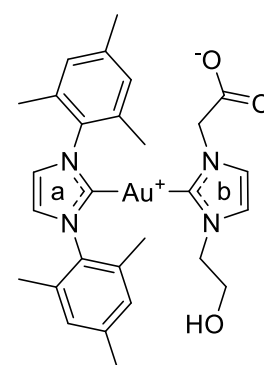


HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₃₉H₄₈AuN₄O₅⁺ (M⁺) m/z = 849.3285; Gefunden m/z = 849.3285

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7.95 (d, J = 2.0 Hz, 1H, NCHCHN-b), 7.69 (d, J = 2.0 Hz, 1H, NCHCHN-b), 7.10 (s, 2H, NCHCHN-a), 6.95 – 6.94 (m, 6H, CH-*meta*), 5.71 (d, J = 4.9 Hz, 0.5H, H1-α), 4.95 (d, J = 9.0 Hz, 0.5H, H1-β), 4.12 (t, J = 8.3 Hz, 0.5H, H3-α), 4.01 (dd, J = 8.8, 5.0 Hz, 0.5H, H2-α), 3.92 (dd, J = 12.6, 3.1 Hz, 0.5H, CH₂), 3.80 (t, J = 8.9 Hz, 1H, H2-β/H4-β), 3.73 (t, J = 8.2 Hz, 0.5H, H4-α), 3.64 (dd, J = 12.4, 2.7 Hz, 0.5H, CH₂), 3.54 – 3.42 (m, 1.5H, H3-β/CH₂), 3.10 – 3.05 (m, 1H, H5-α/β), 2.38 (s, 3H, CH₃-*para*-a), 2.36 (s, 3H, CH₃-*para*-a), 1.92 (s, 3H, CH₃-*ortho*), 1.90 (s, 3H, CH₃-*ortho*), 1.88 (s, 3H, CH₃-*ortho*), 1.87 (s, 3H, CH₃-*ortho*), 1.59 (s, 3H, CH₃-*ortho*)

¹³C {H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 185.5 (C-Au-a), 184.5 (C-Au-b), 139.7 (C-*para*), 135.0 – 134.0 (C-*ortho*/*ipso*), 129.3 – 128.8 (CH-*meta*), 122.4 (NCHCHN-b), 120.3 (NCHCHN-b), 120.0 (NCHCHN-a), 89.0 – 53.4 (C-Glu), 21.1 – 20.9 (CH₃-*para*), 17.6 – 17.2 (CH₃-*ortho*)

5.19 wurde nach Route 4 aus 27 mg (1.0 Äq, 0.10 mmol) **2.15** und 55 mg (1.0 Äq, 0.10 mmol) **IMesAuCl** mit 28 mg (2.1 Äq, 0.21 mmol) Kaliumcarbonat hergestellt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt anschließend mit Dichlormethan extrahiert. Erneutes Entfernen des Lösungsmittels lieferte das Rohprodukt als farblosen Feststoff. Das Rohprodukt wurde auf eine Kieselgelsäule aufgetragen und mit Acetonitril gewaschen. Anschließend wurde das Produkt mit Methanol von der Säule gewaschen. Entfernung des Lösungsmittels lieferte 39 mg (0.058 mmol, 58 %)

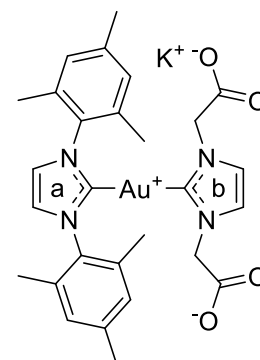


HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₂₈H₃₄AuN₄O₃⁺ ([M+H]⁺) m/z = 671.2291; Gefunden m/z = 671.2294

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.19 (s, 2H, NCHCHN-a), 7.05 (s, 4H, CH-*meta*), 6.85 (d, J = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN-b), 6.77 (d, J = 1.8 Hz, NCHCHN-b), 4.12 (s, 2H, NCH_2COO), 3.58 (t, J = 4.8 Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3.33 (t, J = 4.8 Hz, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2.35 (s, 6H, CH_3 -*para*), 2.10 (s, 12H, CH_3 -*ortho*)

^{13}C {H} NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 187.7 (Au-C-a), 182.2 (C-Au-b), 169.4 (COO), 140.4 (C-*para*), 134.8 (C-*ortho*), 134.4 (C-*ipso*), 129.6 (CH-*meta*), 122.9 (NCHCHN-a), 122.6 (NCHCHN-b), 122.1 (NCHCHN-b), 61.8 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 54.5 (NCH_2COO), 53.5 ($\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 21.3 (CH_3 -*para*), 17.8 (CH_3 -*ortho*)

5.20 wurde nach Route 4 aus 28 mg (1.0 Äq, 0.1 mmol) **2.13 • Cl** und 54 mg (1.0 Äq, 0.1 mmol) **IMesAuCl** mit 40 mg (2.8 Äq, 0.28 mmol) Kaliumcarbonat hergestellt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Produkt mit Acetonitril extrahiert. Erneute Entfernung des Lösungsmittels lieferte 71 mg (0.1 mmol, 99 %) eines farblosen, hydroskopischen Feststoffs.



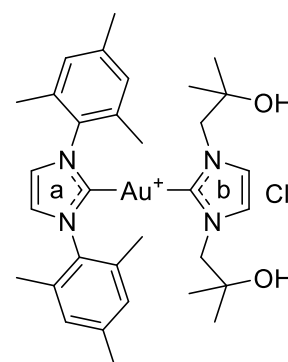
HRMS (ESI^+): Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{AuN}_4\text{O}_4^+$ ($[\text{M-K}+2\text{H}]^+$) m/z = 685.2084; Gefunden m/z = 685.2085

HRMS (ESI^-): Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{AuN}_4\text{O}_4^-$ ($[\text{M-K}]^-$) m/z = 683.1938; Gefunden m/z = 683.1939

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.16 (s, 2H, NCHCHN-a), 7.02 (s, 4H, CH-*meta*), 4.13 (s, 4H, CH_2), 2.34 (s, 6H, CH_3 -*para*), 2.07 (s, 12H, CH_3 -*ortho*)

^{13}C {H} NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 187.8 (C-Au-a), 182.5 (C-Au-b), 171.0 (COO), 139.7 (C-*para*), 134.3 (C-*ortho*), 129.5 (CH-*meta*), 124.6 (NCHCHN-a), 122.6 (NCHCHN-b), 53.8 (NCH_2), 20.8 (CH_3 -*para*), 18.0 (CH_3 -*ortho*)

5.21 wurde nach Route 4 aus 55 mg (1.0 Äq, 0.1 mmol) **IMesAuCl** und 36 mg (1.0 Äq, 0.1 mmol) **2.18** mit 22 mg (1.6 Äq, 0.16 mmol) Kaliumcarbonat hergestellt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt mit Dichlormethan extrahiert. Umkristallisation aus Acetonitril lieferte 72 mg (0.088 mmol, 88 %) eines gelben Feststoffs.



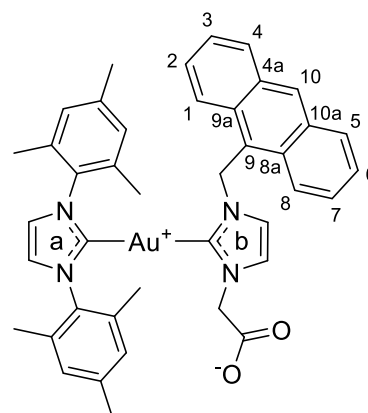
HRMS (ESI^+): Berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{AuN}_4\text{O}_2$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) m/z = 713.3124; Gefunden m/z = 713.3123

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.21 (s, 2H, NCHCHN-a), 7.20 (s, 2H, NCHCHN-b), 6.97 (s, 4H, CH-*meta*), 3.59 (s, 4H, NCH_2), 2.28 (s, 6H, CH_3 -*para*), 2.04 (s, 12H, CH_3 -*ortho*), 0.77 (s, 12H, CH_3)

^{13}C {H} NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 186.6 (C-Au-a), 181.9 (C-Au-b), 140.3 (C-*para*), 134.7 (C-*ortho*), 134.4 (C-*ipso*), 129.5 (CH-*meta*), 123.3 (NCHCHN), 123.2 (NCHCHN), 69.1 ($\text{CH}_2\text{CMe}_2\text{OH}$), 60.1 (CH_2), 26.6 (CH_3), 21.1 (CH_3 -*para*), 17.6 (CH_3 -*ortho*)

5.22 wurde nach Route 4 aus 55 mg (1. Äq, 0.1 mmol) **IMesAuCl** und 36 mg (1.0 Äq, 0.1 mmol) **2.18** mit 22 mg (1.6 Äq, 0.16 mmol) Kaliumcarbonat hergestellt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt mit Dichlormethan extrahiert. Umkristallisation aus Acetonitril lieferte 72 mg (0.088 mmol, 88 %) eines gelben Feststoffs.

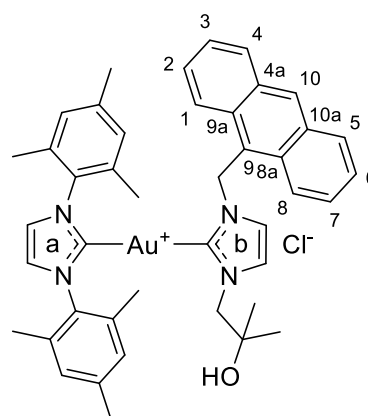
HRMS (ESI⁺): Berechnet für $\text{C}_{41}\text{H}_{40}\text{AuN}_4\text{O}_2$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$) m/z = 817.2811; Gefunden m/z = 817.2810



^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 8.54 (s, 1H, H10), 8.05 (dd, J = 7.5 Hz, 2.4, 2H, H4/5), 7.91 (d, J = 8.8 Hz, 2H, H1/8), 7.52 – 7.45 (m, 4H, H2/3/6/7), 7.27 (2H, NCHCHN-a), 6.92 (s, 4H, CH-*meta*), 6.82 (d, J = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN-b), 6.10 (d, J = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN-b), 5.53 (s, 2H, NCH_2An), 4.31 (s, 2H, NCH_2COO), 2.20 (s, 12H, CH_3 -*ortho*), 1.98 (s, 6H, CH_3 -*para*)

^{13}C {H} NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 187.6 (C-Au-a), 182.4 (C-Au-b), 169.8 (COO), 140.5 (C-*para*), 134.8 (C-*ortho*), 134.5 (C-*ipso*), 131.4 (C4a/10a), 130.9 (C8a/9a), 129.9 (CH10), 129.7 (CH-*meta*), 129.6 (CH4/5), 127.6 (CH2/7), 125.5 (CH3/6), 124.0 (C9), 123.5 (NCHCHN-b/CH1/8), 123.1 (NCHCHN-a), 119.1 (NCHCHN-b), 54.8 (NCH_2COO), 45.9 (NCH_2An), 20.9 (CH_3 -*para*), 18.0 (CH_3 -*ortho*)

5.23 wurde aus 189 mg (1.1 Äq, 0.52 mmol) **2.18** und 260 mg (1.0 Äq, 0.48 mmol) **IMesAuCl** mit 90 mg (1.4 Äq, 0.65 mmol) Kaliumcarbonat hergestellt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt mit Dichlormethan extrahiert. Das Rohprodukt wurde auf eine Kieselgelsäule aufgetragen und mit Dichlormethan gewaschen. Anschließend wurde das Produkt mit Methanol von der Säule gespült. Umkristallisation aus Acetonitril lieferte 316 mg (0.36 mmol, 75 %) eines gelben Feststoffs.



HRMS (ESI⁺): Berechnet für $\text{C}_{43}\text{H}_{46}\text{AuN}_4\text{O}^+$ (M^+) m/z = 831.3332; Gefunden m/z = 831.3334

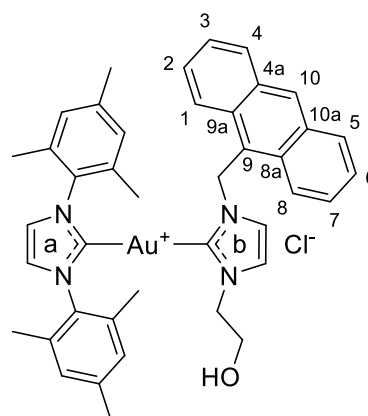
^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 8.44 (s, 1H, H10), 7.95 (d, J = 8.2 Hz, 2H, H4/5), 7.77 (d, J = 8.7 Hz, 2H, H1/8), 7.42 – 7.36 (m, 6H, H2/3/6/7/NCHCHN-a), 7.31 (t, J = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN-b), 6.72 (s, 4H,

CH-*meta*), 5.93 (t, $J = 1.9$ Hz, NCHCHN-b), 5.40 (s, 2H, NCH₂An), 3.80 (s, 2H, NCH₂CMe₂OH), 2.07 (s, 12H, CH₃-*ortho*), 1.70 (s, 6H, CH₃-*para*), 0.81 (s, 6H, CH₃)

¹³C {H} NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 186.5 (C-Au-a), 182.3 (C-Au-b), 139.9 (C-*para*), 134.6 (C-*ortho*), 134.4 (C-*ipso*), 131.1 (C4a/10a), 130.5 (C8a/9a), 129.7 (CH10), 129.3 (CH4/5), 129.2 (CH-*meta*), 127.2 (CH2/7), 125.1 (CH3/6), 124.7 (NCHCHN-b), 123.5 (NCHCHN-a), 122.6 (CH1/8), 118.3 (NCHCHN-b), 68.7 (CH₂CMe₂OH), 60.3 (NCH₂C), 45.66 (NCH₂An), 26.5 (CH₃), 20.4 (CH₃-*para*), 17.6 (CH₃-*ortho*)

5.24 wurde aus 37 mg (1.0 Äq, 0.11 mmol) **2.18** und 58 mg (1.0 Äq, 0.11 mmol) **IMesAuCl** mit 41 mg (2.7 Äq, 0.30 mmol) Kaliumcarbonat hergestellt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt anschließend mit Dichlormethan extrahiert. Erneutes Entfernen des Lösungsmittels lieferte 65 mg (0.077 mmol, 70 %) des Produktes als gelben Feststoff.

HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₄₁H₄₂AuN₄O⁺ (M⁺) $m/z = 803.3019$; Gefunden $m/z = 803.3016$



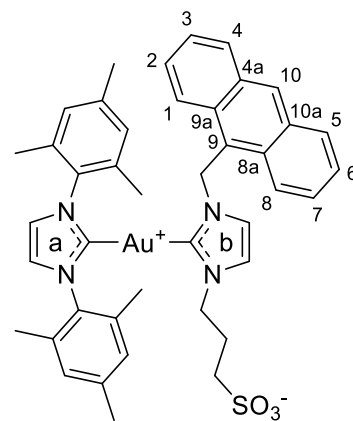
¹H NMR (400 MHz, MeCN-d₃) δ [ppm] = 8.62 (s, 1H, H10), 8.09 (dd, $J = 7.9, 1.2$ Hz, 2H, H4/5), 7.99 (dd, $J = 8.9, 1.2$ Hz, 2H, H1/8), 7.54 (s, 2H, NCHCHN-a), 7.52 (ddd, $J = 14.8, 6.6, 1.2$ Hz, 2H, H3/6), 7.47 (ddd, $J = 15.4, 8.7, 1.6$ Hz, 2H, H2/7), 7.02 (d, $J = 1.6$ Hz, 1H, NCHCHN-b), 6.93 (s, 4H, CH-*meta*), 6.15 (d, $J = 1.6$ Hz, 1H, NCHCHN-b), 5.67 (s, 2H, NCH₂An), 3.72 (t, $J = 5.1$ Hz, 2H, NCH₂CH₂OH), 3.36 (t, $J = 5.1$ Hz, NCH₂CH₂OH), 2.19 (s, 12H, CH₃-*ortho*), 1.89 (s, 6H, CH₃-*para*)

¹³C {H} NMR (101 MHz, MeCN-d₃) δ [ppm] = 187.5 (C-Au-a), 183.3 (C-Au-b), 140.8 (C-*para*), 136.0 (C-*ortho*), 135.7 (C-*ipso*), 132.3 (C4a/10a), 131.6 (C8a/9a), 130.6 (CH10), 130.3 (CH4/5), 130.1 (CH-*meta*), 128.4 (CH3/6), 126.4 (CH2/7), 125.5 (C9), 125.0 (NCHCHN-b), 124.5 (NCHCHN-a), 124.1 (CH1/8), 119.8 (NCHCHN-b), 62.1 (CH₂OH), 54.3 (NCH₂CH₂), 47.1 (NCH₂An), 20.8 (CH₃-*para*), 18.0 (CH₃-*ortho*)

5.25 wurde nach Route 4 aus 38 mg (1.0 Äq, 0.10 mmol) **2.19** und 54 mg (1.0 Äq, 0.10 mmol) **IMesAuCl** mit 46 mg (3.3 Äq, 0.33 mmol) K_2CO_3 hergestellt. Entfernung des Lösungsmittels lieferte 85 mg (0.096 mmol, 96 %) eines gelben Feststoffs.

HRMS (ESI⁺): Berechnet für $C_{42}H_{43}AuN_4NaO_3S^+$ ($[M+Na]^+$) m/z = 903.2614; Gefunden m/z = 903.2617

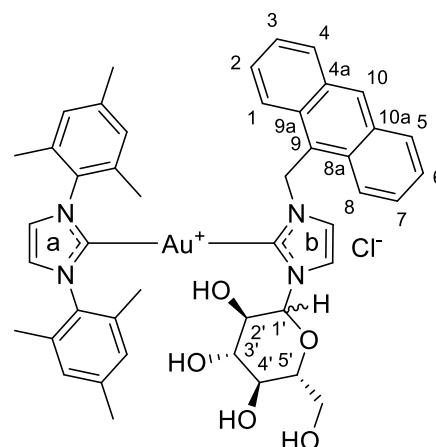
HRMS (ESI⁻): Berechnet für $C_{43}H_{44}AuN_4NaO_5S^-$ ($[M+CHOO]^-$) m/z = 925.2703; Gefunden m/z = 925.1979



1H NMR (400 MHz, MeOD- d_4) δ [ppm] = 8.58 (s, 1H, H10), 8.06 (dd, J = 6.7, 3.2 Hz, 2H, H4/5), 7.99 (dd, J = 6.6, 3.6 Hz, 2H, H1/8), 7.67 (s, 2H, NCHCHN-a), 7.51 – 7.47 (m, 4H, H2/3/6/7), 6.92 (d, J = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN-b), 6.90 (s, 4H, CH-*meta*), 6.23 (d, J = 2.0 Hz, 1H, NCHCHN-b), 5.63 (s, 2H, NCH_2An), 3.75 (t, J = 6.9 Hz, 2H, NCH_2CH_2), 2.40 (t, J = 7.5 Hz, 2H, CH_2S), 2.21 (s, 12H, CH_3 -*ortho*), 1.90 (p, J = 7.0 Hz, 2H, $CH_2CH_2CH_2$), 1.80 (s, 6H, CH_3 -*para*)

^{13}C { 1H } NMR (101 MHz, MeOD- d_4) δ [ppm] = 187.9 (C-Au-a), 184.2 (C-Au-b), 141.4 (C-*para*), 136.3 (C-*ortho*), 136.2 (C-*ipso*), 132.8 (4a/10a), 132.1 (C8a/9a), 131.0 (CH10), 130.6 (CH4/5), 130.5 (CH-*meta*), 128.6 (CH2/3/6/7), 126.5 (H2/3/6/7), 125.3 (C9), 125.1 (NCHCHN-a), 124.2 (CH1/8), 123.4 (NCHCHN-b), 121.2 (NCHCHN-b), 50.7 (NCH_2CH_2), 49.0 (CH_2S), 47.5 (NCH_2An), 28.3 ($CH_2CH_2CH_2$), 20.8 (CH_3 -*para*), 18.1 (CH_3 -*ortho*)

5.26 wurde nach Route 4 aus 41 mg (1.0 Äq, 0.065 mmol) **2.21** und 35 mg (1.0 Äq, 0.065 mmol) **IMesAuCl** mit 35 mg (3.9 Äq, 0.25 mmol) Kaliumcarbonat hergestellt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt auf eine Kieselgelsäule aufgetragen und zunächst mit Dichlormethan gewaschen. Anschließend wurde das Produkt mit Methanol von der Säule gespült. Entfernung des Lösungsmittels lieferte 4 mg (0.004 mmol, 6 %) eines gelben Feststoffs.



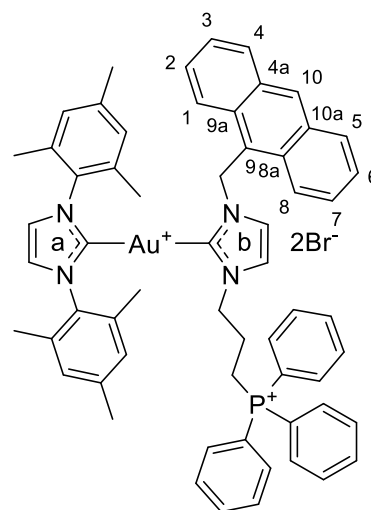
HRMS (ESI⁺): Berechnet für $C_{45}H_{48}AuN_4O_5^+$ (M^+) m/z = 921.3285; Gefunden m/z = 921.3285

1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm] = 8.61 (s, 1H, H10), 8.11 – 8.10 (m, 2H, H1/8), 7.93 – 7.91 (m, 2H, H4/5), 7.58 – 7.56 (m, 4H, H2/3/6/7), 7.32 (s, 2H, NCHCHN-a), 7.01 (d, J = 2.0 Hz, 1H, NCHCHN-b), 6.97 (s, 2H, CH-*meta*), 6.95 (s, 2H, CH-*meta*), 6.24 (d, J = 2.0 Hz, NCHCHN-b), 5.52 (d, J = 4.1 Hz, 2H,

NCH₂An), 4.92 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H, CH1'), 3.81 – 3.43 (m, 6H, H2'/3'/4'/5'/CH₂-Glu), 2.27 (s, 6H, CH₃-*ortho*), 2.25 (s, 6H, CH₃-*ortho*), 1.91 (s, 6H, CH₃-*para*)

¹³C {H} NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 187.2 (C-Au-a), 183.8 (C-Au-b), 140.8 (C-*para*-a/b), 135.2 (C-*ortho*-a/b), 134.9 (C-*ortho*-a/b), 134.6 (C-*ipso*-a/b), 131.5 (C-An), 131.0 (C-An), 130.2 (CH10), 129.9 (CH1/8), 129.7 (CH-*meta*), 127.8 (CH2/3/6/7), 125.6 (CH2/3/6/7), 123.1 (CH4/5/NCHCHN-a), 120.4 (NCHCHN), 89.6 (C1'), 77.7 (C-Glu), 70.5 (C-Glu), 46.4 (NCH₂), 20.7 (CH₃-*para*), 17.9 (CH₃-*ortho*)

5.27 wurde nach Route 4 aus 68 mg (2.0 Äq, 0.094 mmol) **2.23** und 25 mg (1.0 Äq, 0.046 mmol) **IMesAuCl** mit 30 mg (5.4 Äq, 0.25 mmol) Kaliumbromid, 20 mg (3.1 Äq, 0.145 mmol) Kaliumcarbonat und 100 mg Natriumsulfat hergestellt. Die Reaktionsmischung wurde über eine Kieselgelsäule filtriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt in Dichlormethan aufgenommen und über Celite filtriert. Das Produkt wurde mit Diethylether gefällt und abfiltriert. Trocknen unter Vakuum lieferte 54 mg (0.044 mmol, 96 %) eines gelben Feststoffs.



HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₆₀H₅₈AuN₄P²⁺ (M²⁺) *m/z* = 531.2027; Gefunden *m/z* = 531.2025

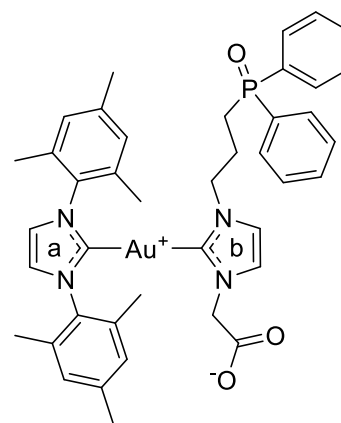
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 8.55 (s, 1H, H10), 8.06 – 8.04 (m, 2H, H1/8), 8.00 – 7.98 (m, 2H, H4/5), 7.85 – 7.81 (m, 9H, PPh₃-*meta*/*para*), 7.76 – 7.73 (6H, PPh₃-*ortho*), 7.59 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN-b), 7.53 – 7.48 (m, 4H, H2/3/6/7), 7.32 (s, 2H, NCHCHN-a), 6.77 (s, 4H, CH-*meta*), 6.17 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN-b), 5.64 (s, 2H, NCH₂An), 4.31 (t, *J* = 6.2 Hz, 2H, NCH₂CH₂), 3.75 – 3.69 (m, 2H, CH₂P), 2.19 (s, 12H, CH₃-*ortho*), 1.85 – 1.79 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 1.71 (s, 6H, CH₃-*para*)

¹³C {H} NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 187.2 (C-Au-a), 182.3 (C-Au-b), 140.0 (C-*para*), 135.5 (d, ⁴*J*_{CP} = 3.0 Hz, PPh₃-*para*), 135.4 (C-*ortho*), 134.2 (d, ²*J*_{CP} = 10.0 Hz, PPh₃-*ortho*), 133.9 (C-*ipso*), 131.0 (d, ³*J*_{CP} = 12.6 Hz, PPh₃-*meta*), 130.0 (CH-10), 129.3 (CH1/8/CH-*meta*), 127.7 (CH2/3/6/7), 125.5 (CH2/3/6/7), 123.5 (CH4/5), 123.2 (NCHCHN-a/b), 120.0 (NCHCHN-b), 118.3 (PPh₃-*ipso*), 50.1 (NCH₂CH₂), 46.5 (NCH₂An), 24.8 (CH₂CH₂CH₂), 20.6 (CH₃-*para*), 20.0 (CH₂P), 18.0 (CH₃-*ortho*)

³¹P {H} NMR (243 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 24.99

5.28 wurde nach Route 4 aus 26 mg (1.0 Äq, 0.04 mmol) **2.24** und 22 mg (1.0 mg, 0.04 mmol) **IMesAuCl** mit 28 mg (5.0 Äq, 0.2 mmol) Kaliumcarbonat und 60 mg (12.6 Äq, 0.5 mmol) Kaliumbromid hergestellt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt mit Dichlormethan extrahiert. Erneutes Entfernen des Lösungsmittels lieferte 21 mg (0.022 mg, 55 %) eines farblosen Feststoffs.

HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₄₇H₄₅AuN₄O₃P⁺ (M⁺) m/z = 869.2890; Gefunden m/z = 869.2886

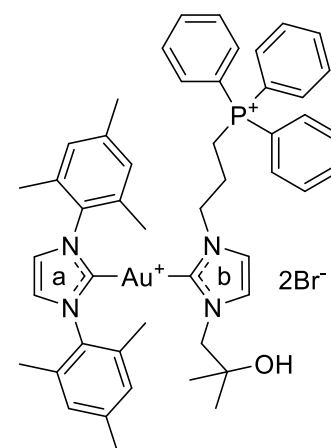


¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7.72 – 7.68 (m, 4H, POPh₂-*meta*), 7.47 (m, 7H, POPh₂-*ortho*/*para*/NCHCHN-b), 7.20 (s, 2H, NCHCHN-a), 6.97 (s, 5H, CH-*meta*/NCHCHN-b), 4.15 (NCH₂COO), 3.69 (t, J = 6.2 Hz, NCH₂CH₂), 2.29 (s, 6H, CH₃-*para*), 2.04 (s, 12H, CH₃-*ortho*), 1.94- 1.90 (m, 2H, CH₂P), 1.68 -1.66 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂)

¹³C {H} NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 187.5 (C-Au-a), 182.7 (C-Au-b), 169.6 (COO), 140.5 (C-*para*), 134.8 (C-*ortho*), 134.4 (C-*ipso*), 131.9 (d, $^4J_{CP}$ = 2.0 Hz, POPh₂-*para*), 130.8 (d, $^2J_{CP}$ = 9.4 Hz, POPh₂-*ortho*), 129.7 (CH-*meta*), 129.0 (d, $^3J_{CP}$ = 11.8 Hz, POPh₂-*meta*), 123.7 (NCHCHN-b), 123.0 (NCHCHN-a), 120.7 (NCHCHN-b), 54.5 (NCH₂COO), 50.6 (d, $^3J_{CP}$ = 13.5 Hz, NCH₂CH₂), 26.0 (d, $^1J_{CP}$ = 71 Hz, CH₂P), 232.9 (d, $^2J_{CP}$ = 2.2 Hz, CH₂CH₂CH₂), 21.2 (CH₃-*para*), 17.8 (CH₃-*ortho*)

³¹P {H} NMR (243 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 31.72

5.29 wurde aus 304 mg (1.0 Äq, 0.50 mmol) **2.26** und 276 mg (1.0 Äq, 0.51 mmol) **IMesAuCl** mit 80 mg (1.2 Äq, 0.58 mmol) Kaliumcarbonat und 661 mg (10.1 Äq, 5.13 mmol) Kaliumbromid hergestellt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt wurde mit Dichlormethan extrahiert. Das Rohprodukt wurde auf eine Kieselgelsäule aufgetragen und mit Dichlormethan gewaschen. Anschließend wurde das Produkt mit Methanol von der Säule gespült. Umkristallisation aus Acetonitril lieferte 449 mg (0.41 mmol, 81 %) farbloser Kristalle.



HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₄₉H₅₆AuN₄OP²⁺ (M²⁺) m/z = 472.1923; Gefunden m/z = 472.1926

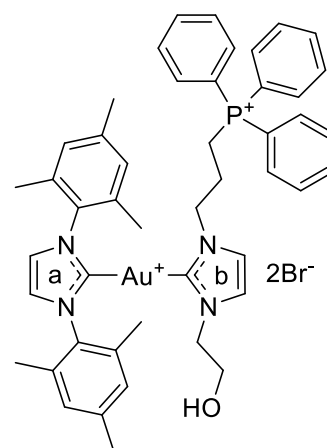
¹H NMR (400 MHz, MeOD-*d*₄) δ [ppm] = 8.01 – 7.98 (m, 3H, PPh₃-*para*), 7.86 – 7.81 (m, 12H, PPh₃-*ortho*/*meta*), 7.71 (s, 2H, NCHCHN-a), 7.51 (d, J = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN-b), 7.28 (d, J = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN-b), 7.12 (s, 4H, CH-*meta*), 3.93 (t, J = 5.7 Hz, 2H, NCH₂CH₂), 3.70 (s, 2H, NCH₂CMe₂OH), 3.28

– 2.23 (m, 2H, CH₂P), 2.34 (s, 6H, CH₃-*para*), 2.15 (s, 12H, CH₃-*ortho*), 1.84 – 1.78 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 0.94 (s, 6H, CH₃)

¹³C {H} NMR (101 MHz, MeOD-d₄) δ [ppm] = 186.9 (C-Au-a), 184.5 (Au-C-b), 141.5 (C-*para*), 136.7 (d, ⁴J_{CP} = 3.0 Hz, PPh₃-*para*), 136.3 (C-*ortho*), 136.2 (C-*ipso*), 134.8 (d, ²J_{CP} = 10.3 Hz, PPh₃-*ortho*), 131.8 (d, ³J_{CP} = 12.7 Hz, PPh₃-*meta*), 130.4 (CH-*meta*), 125.2 (NCHCHN-a), 125.1 (NCHCHN-b), 123.5 (NCHCHN-b), 119.1 (d, ¹J_{CP} = 86.9 Hz, PPh₃-*ipso*), 70.0 (NCH₂CMe₂OH), 62.0 (NCH₂CMe₂OH), 50.9 (d, ³J_{CP} = 17.5 Hz, NCH₂CH₂), 27.4 (CH₃), 25.9 (d, ²J_{CP} = 3.1 Hz, CH₂CH₂CH₂), 21.3 (CH₃-*para*), 20.5 (d, ¹J_{CP} = 53.6 Hz, CH₂P), 18.0 (CH₃-*ortho*)

³¹P {H} NMR (162 MHz, MeOD-d₄) δ [ppm] = 24.07

5.30 wurde nach Route 4 aus 53 mg (1.0 Äq, 0.10 mmol) **IMesAuCl** und 58 mg **2.26** (1.0 Äq, 0.10 mmol) zusammen mit 28 mg (2.0 Äq, 0.20 mmol) Kaliumcarbonat und 148 mg (17.0 Äq, 1.70 mmol) Lithiumbromid hergestellt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Feststoff mit Dichlormethan extrahiert. Erneutes Entfernen des Lösungsmittels lieferte das Rohprodukt als farblosen Feststoff. Umkristallisation aus Acetonitril lieferte 54 mg (0.05 mmol, 50 %) des Produktes in Form farbloser Kristalle.



HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₄₇H₅₂AuN₄OP²⁺ (M²⁺) *m/z* = 458.1767; Gefunden *m/z* = 458.1778

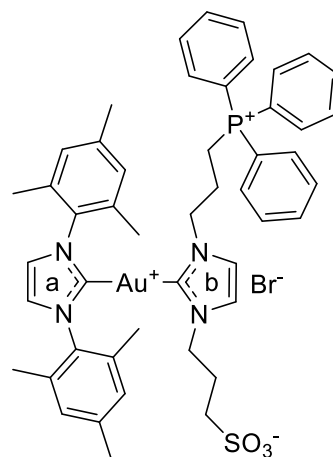
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7.91 – 7.88 (m, 5H, PPh₃-*para*/NCHCHN-a), 7.76 – 7.73 (m, 12H, PPh₃-*ortho*/*-meta*), 7.72 (d, *J* = 1.8 Hz, NCHCHN-b), 7.31 (d, *J* = 1.8 Hz, NCHCHN-b), 6.99 (s, 4H, CH-*meta*), 4.86 (t, *J* = 5.6 Hz, 1H, OH), 3.82 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₂), 3.60 – 3.55 (m, 4H, NCH₂CH₂OH/CH₂P), 3.25 (q, *J* = 5.2 Hz, 2H, CH₂OH), 2.71 (s, 6H, CH₃-*para*), 1.96 (s, 12H, CH₃-*ortho*)

¹³C {H} NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 185.4 (Au-C-a), 181.2 (C-Au-b), 139.2 (C-*para*), 135.2 (d, ⁴J_{CP} = 3.2 Hz, PPh₃-*para*), 134.6 (C-*ortho*), 134.5 (C-*ipso*), 133.6 (d, ²J_{CP} = 10.2 Hz, PPh₃-*ortho*), 130.5 (d, ³J_{CP} = 12.4 Hz, PPh₃-*meta*), 128.8 (CH-*meta*), 124.0 (NCHCHN-a), 123.2 (NCHCHN-b), 122.5 (NCHCHN-b), 118.0 (d, ¹J_{CP} = 85.9 Hz, PPh₃-*ipso*), 60.4 (CH₂OH), 53.1 (NCH₂CH₂OH), 49.4 (d, ³J_{CP} = 17.1 Hz, NCH₂CH₂CH₂), 24.1 (d, ²J_{CP} = 2.6 Hz, CH₂CH₂CH₂), 20.7 (CH₃-*para*), 18.1 (d, ¹J_{CP} = 53.0 Hz, CH₂P), 17.3 (CH₃-*ortho*)

³¹P {H} NMR (243 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 24.29

5.31 wurde nach Route 4 aus 54 mg (1.0 Äq, 0.1 mmol) **IMesAuCl** und 57 mg (1.0 Äq, 0.1 mmol) **2.27** mit 33 mg (2.4 Äq, 0.24 mmol) Kaliumcarbonat und 119 mg (10.0 Äq, 1.0 mmol) Kaliumbromid hergestellt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Acetonitril extrahiert. Entfernung des Lösungsmittels lieferte 103 mg (0.096 mmol, 96 %) eines farblosen Feststoffs.

HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₄₈H₅₃AuN₄O₃PS⁺ (M⁺) m/z = 993.3236; Gefunden m/z = 993.3235

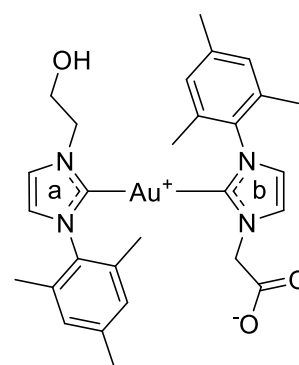


¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7.84 – 7.72 (m, 16H, PPh₃/NCHCHN-b), 7.24 (s, 2H, NCHCHN-a), 6.98 (d, J = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN-b), 6.97 (s, 4H, CH-*meta*), 4.14 (t, J = 6.0 Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₂P), 3.68 – 3.63 (m, 4H, CH₂P/NCH₂CH₂CH₂S), 2.48 (t, J = 7.1 Hz, CH₂S), 2.25 (s, 6H, CH₃-*para*), 2.04 (s, 12H, CH₃-*ortho*), 1.94 (p, J = 6.9 Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₂S), 1.65 – 1.61 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂P)

¹³C {H} NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 187.1 (C-Au-a), 181.6 (C-Au-b), 140.5 (C-*para*), 135.4 (d, ⁴ J_{CP} = 2.8 Hz, PPh₃-*para*), 135.0 (C-*ortho*), 134.4 (C-*ipso*), 133.8 (d, ² J_{CP} = 10.1 Hz, PPh₃-*ortho*), 130.9 (d, ³ J_{CP} = 12.7 Hz, PPh₃-*meta*), 129.5 (CH-*meta*), 123.8 (NCHCHN-b), 123.2 (NCHCHN-a), 122.2 (NCHCHN-b), 117.8 (d, ¹ J_{CP} = 86.6 Hz, PPh₃-*ipso*), 50.4 (NCH₂CH₂CH₂S), 49.7 (d, ³ J_{CP} = 17.8 Hz, NCH₂CH₂CH₂P), 48.0 (CH₂S), 27.4 (NCH₂CH₂CH₂S), 25.0 (d, ² J_{CP} = 3.2 Hz, NCH₂CH₂CH₂P), 21.3 (CH₃-*para*), 19.8 (d, ¹ J_{CP} = 52.7 Hz, CH₂P), 17.9 (CH₃-*ortho*)

³¹P {H} NMR (243 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 24.86

5.33 wurde nach Route 4 aus 31 mg (1.0 Äq, 0.10 mmol) **2.9** und 58 mg (1.0 Äq, 0.10 mmol) **4.6** mit 35 mg (2.5 Äq, 0.25 mmol) hergestellt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt mit Dichlormethan extrahiert. Erneute Entfernung des Lösungsmittels lieferte das Rohprodukt als farblosen Feststoff. Das Rohprodukt wurde chromatographisch gereinigt (Kieselgel, Isopropanol:Acetonitril, 1:1). Entfernung des Lösungsmittels lieferte 55 mg (0.82 mmol, 82 %) des Produktes als farblosen Feststoff.



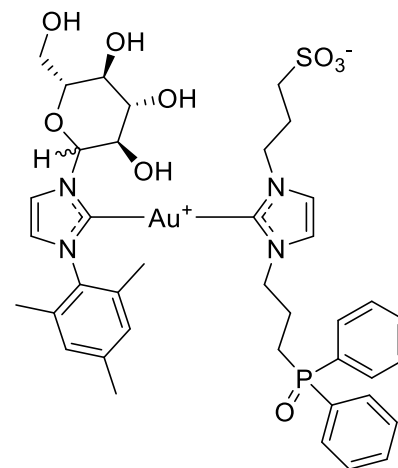
HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₂₈H₃₄AuN₄O₃⁺ ([M+H⁺]) m/z = 671.2291; Gefunden m/z = 671.2291

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 7.37 (d, J = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN-a), 7.28 (d, J = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN-b), 6.82 (s, 2H, CH-*meta*), 6.80 (s, 2H, CH-*meta*), 6.76 (d, J = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN-a), 6.73 (d, J = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN-b), 4.71 (s, 2H, NCH₂COO), 4.38 (t, J = 5.9 Hz, 2H, NCH₂CH₂), 3.94 (t, J =

5.9 Hz, 2H, CH_2OH), 2.38 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-para}$), 2.37 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-para}$), 1.76 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-ortho}$), 1.70 (s, 6H, $\text{CH}_3\text{-ortho}$)

^{13}C {H} NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 185.7 (C-Au-b), 185.5 (C-Au-a), 170.7 (COO), 138.8 (C-*para*), 138.7 (C-*para*), 135.2 (C-*ortho*), 135.1 (C-*ipso*), 135.0 (C-*ortho*), 134.9 (C-*ipso*), 129.0 (CH-*meta*), 128.9 (CH-*meta*), 123.6 (NCHCHN-b), 122.4 (NCHCHN-a), 121.8 (NCHCHN-a), 120.9 (NCHCHN-b), 62.1 (CH_2OH), 55.5 (NCH_2COO), 54.1 (NCH_2CH_2), 21.3 ($\text{CH}_3\text{-para}$), 21.2 ($\text{CH}_3\text{-para}$), 17.7 ($\text{CH}_3\text{-ortho}$), 17.6 ($\text{CH}_3\text{-ortho}$)

5.34 wurde nach Route 4 aus 200 mg (1.0 Äq, 0.35 mmol) **2.28** und 277 mg (1.0 Äq, 0.35 mmol) **4.10** mit 49 mg (1.0 Äq, 0.35 mmol) Kaliumcarbonat hergestellt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt mit Dichlormethan gewaschen. Der Rückstand wurde in Wasser gelöst und filtriert. Anschließend wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, *n*-Butanol, Essigsäure, Wasser, 57:21:22) gereinigt. Entfernung des Lösungsmittels lieferte 9 mg (0.007 mmol, 2 %) eines farblosen Feststoffs.



HRMS (ESI⁺): Berechnet für $\text{C}_{39}\text{H}_{48}\text{AuN}_4\text{NaO}_9\text{PS}^+$ ($[\text{M}+\text{Na}]^+$) m/z = 999.2438; Gefunden m/z = 999.2438

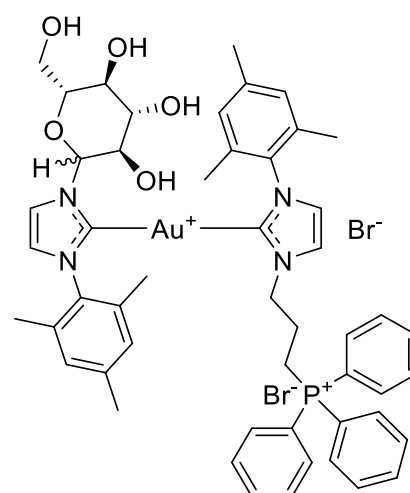
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 7.83 – 6.74 (m, NCHCHN/POPh₂/CH-*meta*), 6.25 (d, J = 5.4 Hz, CH- α), 6.21 (d, J = 5.4 Hz, CH- α), 5.97 (s), 5.63 (d, J = 9.0 Hz, CH- β), 5.31 (d, J = 9.0 Hz, CH- β), 4.97 (d, J = 8.8 Hz, Glu), 4.11 – 3.49 (m, CH_2/Glu), 3.38 (t, J = 8.8 Hz, Glu), 3.27 (t, J = 12.1 Hz, Glu), 3.11 (d, J = 12.3 Hz, Glu), 3.00 (d, J = 9.7 Hz, Glu), 2.66 – 2.43 (m, CH_2), 2.40 – 1.22 (m, $\text{CH}_3\text{-Mes}$).

^{13}C {H} NMR (101 MHz, D_2O) δ [ppm] = 188.4 (C-Au), 183.0 (C-Au), 141.5 (C-*para*), 136.5 (C-*ortho*), 136.4 (d, J_{CP} = 9.5 Hz, POPh₂), 134.7, 132.2 (d, J_{CP} = 9.0 Hz, POPh₂), 131.1 – 130.8 (m, CH-*meta*), 124.0 (NCHCHN), 123.6 (NCHCHN), 90.8, 87.4, 80.8, 77.9, 76.5, 74.0, 69.9, 69.2, 61.6, 47.8, 24.9, 22.3 – 22.1 (m, $\text{CH}_3\text{-para}$), 18.7 – 18.4 (m, $\text{CH}_3\text{-ortho}$)

^{31}P {H} NMR (162 MHz, D_2O) δ [ppm] = 39.32, 39.30

5.35 wurde nach Route 4 aus 88 mg (1.0 Äq, 0.11 mmol) **4.8** und 72 mg (1.1 Äq, 0.12 mmol) mit 18 mg (1.2 Äq, 0.13 mmol) Kaliumcarbonat hergestellt. Die Reaktionsmischung wurde über Kieselgel filtriert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt mit Wasser extrahiert. Erneutes Entfernen des Lösungsmittels lieferte 8 mg (0.007 mmol, 7 %) eines farblosen Feststoffs.

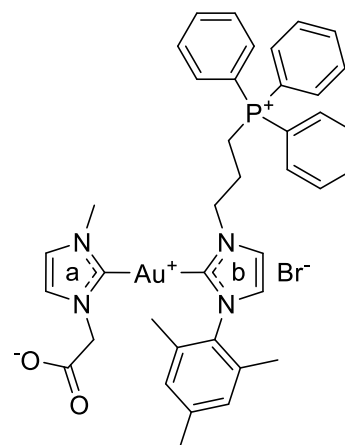
HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₅₁H₅₈AuN₄O₅P²⁺ (M²⁺) m/z = 517.1900; Gefunden m/z = 517.1902



¹H NMR (400 MHz, D₂O) δ [ppm] = 7.89 (t, J = 7.6 Hz, 3H, PPh₃-*para*), 7.79 (d, J = 2.0 Hz, 0.5H, NCHCHN), 7.75 – 7.53 (m, 14H, PPh₃-*ortho*/*-meta*/NCHCHN), 7.52 – 7.39 (m, 1.5H, NCHCHN/CH-*meta*), 7.25 (d, J = 2.1 Hz, 0.5H, NCHCHN), 7.21 – 6.98 (m, 4H, NCHCHN/CH-*meta*), 6.89 – 6.69 (m, 2H, NCHCHN/CH-*meta*), 5.91 (d, J = 5.8 Hz, 0.5H, CH- α), 5.08 (d, J = 9.1 Hz, 0.5H, CH- β), 4.41 – 4.22 (m, 1H, NCH₂), 4.18 – 4.08 (m, 1H, NCH₂), 4.05 (t, J = 9.1 Hz, 0.5H, Glu), 3.98 – 3.50 (m, 5H, Glu), 3.43 – 3.38 (m, 1H, Glu), 3.30 – 3.17 (m, 0.5H, Glu), 3.07 – 2.99 (m, 1H, CH₂P), 2.93 – 2.77 (m, 1H, CH₂P), 2.43 – 2.36 (m, 3H, CH₃), 2.32 (s, 1.5H, CH₃), 2.25 (s, 1.5H, CH₃), 2.11 (s, 1.5H, CH₃), 1.98 (s, 3H, CH₃), 1.79 (s, 1.5H, CH₃), 1.77 – 1.67 (m, 5H, CH₂/CH₃), 1.63 (s, 1.5H, CH₃), 1.60 (s, 1.5H, CH₃).

³¹P {H} NMR (162 MHz, D₂O) δ [ppm] = 22.81, 22.48

5.36 wurde nach Route 4 aus 85 mg (1.0 Äq, 0.1 mmol) **4.8** und 23 mg (1.0 Äq, 0.1 mmol) **2.2 • Cl** mit 50 mg (3.6 Äq, 0.36 mmol) Kaliumcarbonat und 140 mg (11.7 Äq, 1.17 mmol) sowie 1.0 g Natriumsulfat hergestellt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt in Dichlormethan aufgenommen. Die Lösung wurde filtriert und das Produkt anschließend mit Toluol gefällt. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und das Produkt unter Vakuum getrocknet. Es wurden 85 mg (0.093 mmol, 93 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.



HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₃₉H₄₂AuN₄O₂P²⁺ ([M+H]²⁺) m/z = 413.1350; Gefunden m/z = 413.1348

HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₃₉H₄₁AuN₄NaO₂P²⁺ ([M+Na]²⁺) m/z = 424.1260; Gefunden m/z = 424.1260

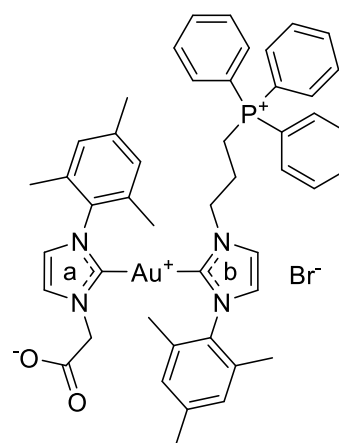
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 8.45 (d, J = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN-b), 7.90 – 7.87 (m, 6H, PPh₃-*ortho*), 7.73 – 7.70 (m, 3H, PPh₃-*para*), 7.68 – 7.64 (m, PPh₃-*meta*), 6.98 (d, J = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN-

a), 6.93 (s, 2H, CH-*meta*), 6.84 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H, NCHCHN-a), 6.82 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H, NCHCHN-b), 4.81 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, NCH₂CH₂), 4.37 (s, 2H, NCH₂COO), 3.94 – 3.89 (m, 2H, CH₂P), 3.27 (s, 3H, NCH₃), 2.36 – 2.33 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.28 (s, 3H, CH₃-*para*), 1.91 (s, 6H, CH₃-*ortho*)

¹³C {H} NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 184.9 (C-Au), 139.6 (C-*para*), 170.2 (COO), 135.1 (C-*ipso*), 134.9 (d, $^4J_{CP} = 3.1$ Hz, PPh₃-*para*), 134.1 (d, $^2J_{CP} = 10.0$ Hz, PPh₃-*ortho*), 130.5 (d, $^3J_{CP} = 13.0$ Hz, PPh₃-*meta*), 129.1 (CH-*meta*), 124.1 (NCHCHN-b), 123.3 (NCHCHN-a), 122.1 (NCHCHN-a), 121.1 (NCHCHN-b), 118.0 (d, $^1J_{CP} = 86.3$ Hz, PPh₃-*ipso*), 55.0 (NCH₂COO), 50.5 (d, $^3J_{CP} = 22.2$ Hz, NCH₂CH₂), 37.0 (NCH₃), 25.7 (CH₂CH₂CH₂), 21.1 (CH₃-*para*), 19.7 (d, $^1J_{CP} = 55.3$ Hz, CH₂P), 17.8 (CH₃-*ortho*)

³¹P {H} NMR (243 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 25.07

5.37 wurde nach Route 4 aus 92 mg (1.0 Äq, 0.11 mmol) **4.8** und 42 mg (1.0 Äq, 0.11 mmol) **2.27 • Br** mit 40 mg (2.6 Äq, 0.29 mmol) Kaliumcarbonat und 1.0 g Natriumsulfat hergestellt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt in Dichlormethan aufgenommen. Die Lösung wurde filtriert und das Produkt anschließend mit Toluol gefällt. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und das Produkt unter Vakuum getrocknet. Es wurden 30 mg (0.03 mmol, 30 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.



HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₄₇H₅₀AuN₄O₂P⁺ ([M+H]²⁺) $m/z = 465.1663$; Gefunden $m/z = 465.1663$; Berechnet für C₄₇H₄₉AuN₄NaO₂P⁺ ([M+Na]²⁺) $m/z = 476.1573$; Gefunden $m/z = 476.1573$

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 8.39 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H, NCHCHN-b), 7.88 – 7.84 (m, 6H, PPh₃-*ortho*), 7.73 – 7.71 (m, 3H, PPh₃-*para*), 7.68 – 7.64 (6H, PPh₃-*meta*), 6.75 (CH-*meta*), 6.74 (CH-*meta*), 6.69 (d, $J = 1.7$ Hz, 2H, NCHCHN-a), 6.67 (d, $J = 1.9$ Hz, NCHCHN-b), 4.72 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, NCH₂CH₂), 4.52 (s, 2H, NCH₂COO), 3.89 – 3.84 (m, 2H, CH₂P), 2.35 (s, 3H, CH₃-*para*), 2.34 (s, 3H, CH₃-*para*), 2.28 – 2.24 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 1.67 (s, 6H, CH₃-*ortho*), 1.60 (s, 6H, CH₃-*ortho*)

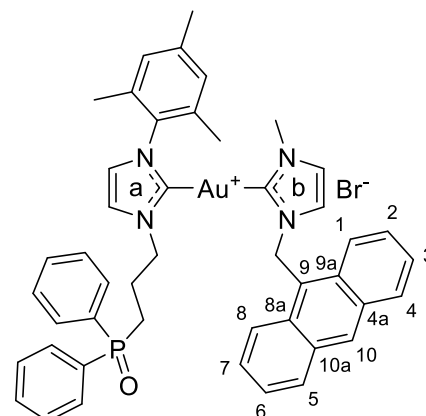
¹³C {H} NMR (151 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 185.4 (C-Au-a), 184.2 (C-Au-b), 170.0 (COO), 138.7 (C-*para*), 138.6 (C-*para*), 135.2 (d, $^4J_{CP} = 3.1$ Hz, PPh₃-*para*), 134.5 (C-*ipso*), 134.2 (d, $^2J_{CP} = 10.1$ Hz, PPh₃-*ortho*), 130.5 (d, $^3J_{CP} = 12.9$ Hz, PPh₃-*meta*), 128.9 (CH-*meta*), 128.8 (CH-*meta*), 124.2 (NCHCHN-b), 123.7 (NCHCHN-a), 121.9 (NCHCHN-a), 121.0 (NCHCHN-b), 119.1 (d, $^1J_{CP} = 86.5$ Hz, PPh₃-*ipso*), 55.6 (NCH₂COO), 50.5 (d, $^3J_{CP} = 22.3$ Hz, NCH₂CH₂), 25.8 (d, $^2J_{CP} = 3.1$ Hz, CH₂CH₂CH₂), 21.3 (CH₃-*para*), 21.2 (CH₃-*para*), 19.8 (d, $^1J_{CP} = 53.3$ Hz, CH₂P), 17.6 (CH₃-*ortho*), 17.4 (CH₃-*ortho*)

^{31}P {H} NMR (243 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 24.93

5.38 wurde nach Route 4 aus 39 mg (1.0 Äq, 0.059 mmol) **2.8** und 30 mg (1.0 Äq, 0.059 mmol) **4.1** mit 9 mg (1.1 Äq, 0.065 mmol) Kaliumcarbonat und 119 mg (15.4 Äq, 1.0 mmol) Kaliumbromid hergestellt. Das erhaltene Rohprodukt wurde mit Dichlormethan extrahiert. Entfernung des Lösungsmittels lieferte 50 mg (0.051 mmol, 87 %) eines gelben Feststoffs.

HRMS (ESI^+): Berechnet für $\text{C}_{48}\text{H}_{45}\text{AuN}_4\text{OP}^+$ (M^+) m/z = 897.2991;

Gefunden m/z = 897.2986



**5.38 liegt in Lösung als Rotamer mit einem Verhältnis von 1.00 (1) : 1.15 (2) vor.*

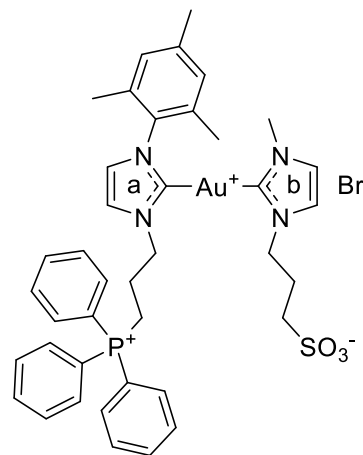
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 8.58 (s, 1H, H10, **2**), 8.55 (s, 1H, H10, **1**), 8.31 (d, J = 8.9 Hz, 2H, H1/8, **1**), 8.22 (s, 1H, NCHCHN-a, **1**), 8.08 (d, J = 9.4 Hz, 2H, H4/5, **2**), 8.05 (d, J = 8.5 Hz, 2H, H4/5, **1**), 7.96 (d, J = 9.2 Hz, 2H, H1/8 **2**), 7.91 – 7.83 (m, 7H, NCHCHN-a, **2**, PPh_3 -meta **1/2**), 7.75 – 7.43 (m, 13H, PPh_3 -para **1/2**, PPh_3 -ortho **1/2**, H2/3/6/7 **1/2**), 7.12 (s, 1H, NCHCHN-b **2**), 6.95 (s, 1H, NCHCHN-a, **1**), 6.81 – 6.77 (m, 5H, CH-meta **2**, NCHCHN-a, **2**, NCHCHN-b, **1**), 6.65 (s, 2H, CH-meta, **1**), 6.27 – 6.25 (m, 3H, NCHCHN-b, **1**, NCH_2An , **1**), 5.68 (s, 2H, NCH_2An , **2**), 4.80 (t, J = 7.25 Hz, 2H, NCH_2 -a, 2H, **1**), 4.33 (t, J = 7.05 Hz, NCH_2 -a, 2H, **2**), 3.88 (s, 3H, NCH_3 , **1**), 3.80 (s, 3H, NCH_3 , **2**), 2.78 – 2.74 (m, 2H, CH_2P , **1**), 2.47 – 2.45 (m, 4H, CH_2P , **1**, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, **2**), 2.24 (s, 3H, CH_3 -para, **2**), 2.09 – 2.04 (m, 8H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, **1**, CH_3 -ortho, **1**), 1.71 (s, 6H, CH_3 -ortho, **2**), 1.54 (s, 3H, CH_3 -para, **1**)

^{13}C {H} NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 184.1 (C-Au-a, **1**), 183.9 (C-Au-b, **2**), 183.7 (C-Au-a, **2**), 183.5 (C-Au-b, **1**), 139.9 (C-para, **1**), 139.5 (C-para, **2**), 135.4 (C-ortho, **2**), 135.0 (C-ortho, **1**), 131.9 (PPh_3 -ortho/para, **1/2**), 131.5 (C9), 131.1 (PPh_3 -meta, **1**), 131.0 (PPh_3 -meta, **2**), 130.96 (C9a/8a, **1**), 130.9 (C9a/8a, **2**), 129.7 (C4/5, **1/2**), 129.2 (C4a/10a, **1/2**), 129.0 (PPh_3 -ortho/para, **1/2**), 128.9 (CH-meta, **1/2**), 128.87 (CH-meta, **1/2**), 127.9 (C2/3/6/7), 125.6 (C2/3/6/7), 124.4 (NCHCHN-a, **1**), 123.7 (NCHCHN-a, **2**), 123.6 (H1/8, **1**), 123.2 (H1/8, **2**), 123.0 (NCHCHN-b, **2**), 122.7 (NCHCHN-b, **2**), 122.2 (NCHCHN-a, **2**), 122.1 (NCHCHN-a, **1**), 121.2 (NCHCHN-b, **1**), 120.2 (NCHCHN-b, **1**), 51.8 (NCH_2 -a, **1**), 51.5 (NCH_2 -a, **2**), 47.1 (NCH_2An , **2**), 46.4 (NCH_2An , **1**), 38.9 (NCH_3 , **1**), 38.5 (NCH_3 , **2**), 26.3 (CH_2P , **2**), 25.9 (CH_2P , **1**), 24.8 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, **2**), 24.5 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, **1**), 21.2 (CH_3 -para, **2**), 20.4 (CH_3 -para, **1**), 18.0 (CH_3 -ortho, **1**), 17.6 (CH_3 -ortho, **2**)

^{31}P {H} NMR (162 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 32.99 (**1**), 32.18 (**2**)

5.39 wurde aus 7.2 mg (1.0 Äq, 0.035 mmol) **2.5** und 30 mg (1.0 Äq, 0.035 mmol) **4.8** mit 5 mg (1.03 Äq, 0.036 mmol) Kaliumcarbonat hergestellt in Methanol bei 65 °C innerhalb von 24 h hergestellt. Das erhaltene Rohprodukt wurde mit Dichlormethan extrahiert. Entfernung des Lösungsmittels lieferte 24 mg (0.025 mmol, 71 %) eines farblosen Feststoffs.

HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₄₀H₄₅AuN₄O₃PS⁺ (M⁺) m/z = 889.2610; Gefunden m/z = 889.2611

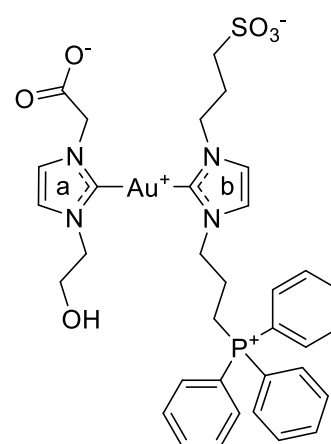


¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 8.31 (d, J = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN-a), 7.92 – 7.86 (m, 6H, PPh₃-ortho), 7.75 – 7.71 (m, 3H, PPh₃-para), 7.68 – 7.63 (m, 5H, PPh₃-meta), 7.07 (d, J = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN-b), 7.03 (d, J = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN-b), 6.94 (s, 2H, CH-meta), 6.90 (d, J = 1.8 Hz, 1H, NCHCHN-a), 4.90 (t, J = 7.7 Hz, 2H, NCH₂-a), 4.23 (t, J = 7.5 Hz, 2H, NCH₂-b), 4.04 – 3.97 (m, 2H, CH₂P), 3.25 (s, 3H, CH₃-b), 2.74 (t, J = 6.3 Hz, 2H, CH₂S), 2.41 – 2.35 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂-a), 2.28 (s, 3H, CH₃-para), 2.19 – 2.12 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂-b), 1.94 (s, 6H, CH₃-ortho)

¹³C {H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 184.2 (C-Au-a), 183.6 (C-Au-b), 139.6 (C-para), 135.1 (C-ortho), 134.8 (d, $^4J_{CP}$ = 2.9 Hz, PPh₃-para), 134.1 (d, $^2J_{CP}$ = 10.2 Hz, PPh₃-ortho), 130.3 (d, $^3J_{CP}$ = 12.6 Hz, PPh₃-meta), 128.9 (CH-meta), 123.8 (NCHCHN-a), 122.8 (NCHCHN-b), 122.2 (NCHCHN-a), 121.1 (NCHCHN-b), 117.9 (d, $^1J_{CP}$ = 86.4 Hz, PPh₃-ipso), 50.0 (NCH₂-b), 49.9 (d, $^3J_{CP}$ = 17.9 Hz, NCH₂-a), 47.4 (CH₂S), 37.0 (CH₃-b), 27.5 (CH₂CH₂CH₂-b), 25.0 (d, $^2J_{CP}$ = 2.7 Hz, CH₂CH₂CH₂-a), 21.0 (CH₃-para), 19.4 (d, $^1J_{CP}$ = 53.8 Hz, CH₂P) 17.8 (CH₃-ortho)

³¹P {H} NMR (162 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 24.64

5.40 wurde nach Route 4 aus 175 mg (1.0 Äq, 0.38 mmol) **4.15** und 218 mg (1.0 Äq, 0.38 mmol) **2.28** mit 60 mg (1.1 Äq, 0.43 mmol) Kaliumcarbonat und 1.0 g Natriumsulfat hergestellt. Die Reaktionsmischung wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Der resultierende Feststoff wurde mit einem 1:1 Gemisch aus Acetonitril:Ethanol extrahiert. Der verbliebene Rückstand ist **5.5**. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt erneut in Methanol gelöst. Durch Zugabe von Aceton wurde vorhandenes **5.7** (31 mg, 0.025 mmol) ausgefällt und abfiltriert. Erneutes Entfernen des Lösungsmittels lieferte 11 mg **5.39** (0.013 mmol, 3 %) in Form eines farblosen Feststoffs.



HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₃₄H₃₈AuN₄NaO₆PS⁺ ([M+Na]⁺) m/z = 881.1808; Gefunden m/z = 881.1807

¹H NMR (600 MHz, MeOD-d₄) δ [ppm] = 7.87 – 7.70 (m, 15H, PPh₃), 7.40 (d, J = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN-b), 7.33 (d, J = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN-a), 7.30 (d, J = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN-a), 7.28 (d, J = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN-b), 4.64 (s, 2H, NCH₂COO), 4.44 (t, J = 6.7 Hz, 2H, NCH₂-b), 4.39 (t, J = 7.2 Hz, 2H, NCH₂-b), 4.29 (dd, J = 5.7, 4.7 Hz, 2H, NCH₂CH₂OH), 3.90 (dd, J = 5.7 Hz, 4.6 Hz, NCH₂CH₂OH), 3.55 – 3.50 (m, 2H, CH₂P), 2.85 (t, J = 7.2 Hz, 2H, CH₂S), 2.36 (p, J = 7.2 Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₂S), 2.29 – 2.22 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂P)

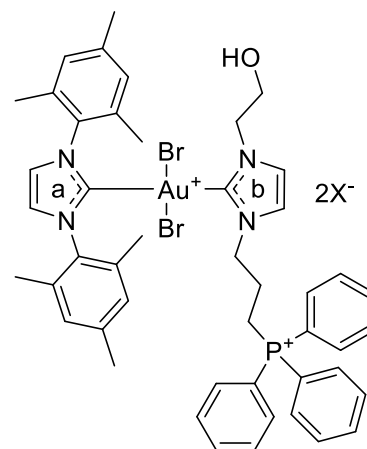
¹³C {H} NMR (151 MHz, MeOD-d₄) δ [ppm] = 186.2 (C-Au-a), 185.5 (Au-C-b), 174.1 (COO), 136.4 (d, ⁴ J_{CP} = 3.4 Hz, PPh₃-*para*), 135.0 (d, ² J_{CP} = 10.0 Hz, PPh₃-*ortho*), 131.6 (d, ³ J_{CP} = 12.9 Hz, PPh₃-*meta*), 124.4 (NCHCHN-a), 123.9 (NCHCHN-b), 122.7 (NCHCHN), 122.5 (NCHCHN), 119.4 (d, ¹ J_{CP} = 86.9 Hz, PPh₃-*ipso*), 62.7 (NCH₂CH₂OH), 55.1 (NCH₂COO), 54.3 (NCH₂CH₂OH), 51.1 (NCH₂-b), 48.9 (CH₂S), 28.5 (NCH₂CH₂CH₂S), 25.7 (NCH₂CH₂CH₂P), 19.7 (CH₂P)

³¹P {H} NMR (243 MHz, MeOD-d₄) δ [ppm] = 24.74

5.41a wurde als Nebenprodukt bei der Synthese von **5.40** erhalten.

Es wurde **5.30** in Tetrahydrofuran mit Schwefeltrioxid Pyridin versetzt und bei 0 °C gerührt. Entfernung des Lösungsmittels lieferte ein Gemisch von **5.30** und **5.40a**.

HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₄₇H₅₂AuBr₂N₂OP²⁺ (M²⁺) m/z = 538.0950; Gefunden m/z = 538.0946



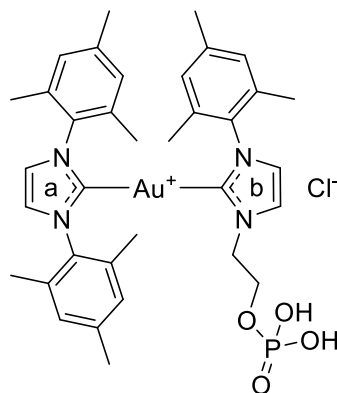
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 8.22 (d, J = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN-a), 8.17 (d, J = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN-a), 7.95 – 7.92 (m, 3H, PPh₃-*para*), 7.81 – 7.73 (m, 13H, PPh₃-*ortho*/*meta*/NCHCHN-b), 7.57 (d, J = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN-b), 7.16 (s, 2H, CH-*meta*), 6.95 (CH-*meta*), 3.93 (t, J = 6.3 Hz, 2H, NCH₂CH₂CH₂), 3.65 (t, J = 5.3 Hz, 2H, NCH₂CH₂O), 3.40 – 3.35 (m, 2H, CH₂P), 3.32 (t, J = 5.5 Hz, 2H, CH₂O), 2.35 (s, 3H, CH₃-*para*), 2.21 (s, 3H, CH₃-*ortho*) 2.16 (s, 6H, CH₃-*ortho*), 2.01 (s, 3H, CH₃-*ortho*), 1.86 (s, 3H, CH₃-*para*)

¹³C {H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ [ppm] = 153.1 (C-Au-a), 144.7 (C-Au-b), 135.2 (d, ⁴ J_{CP} = 2.6 Hz, PPh₃-*para*), 133.5 (d, ² J_{CP} = 10.5 Hz, PPh₃-*ortho*), 132.7 (C-*ipso*), 132.6 (C-*ipso*), 130.4 (d, ³ J_{CP} = 12.6 Hz, PPh₃-*ortho*), 129.3 (CH-*meta*), 129.0 (CH-*meta*), 126.8 (NCHCHN-a), 126.2 (NCHCHN-b), 125.0 (NCHCHN-b), 117.8 (d, ¹ J_{CP} = 86.4 Hz, PPh₃-*ipso*), 58.9 (CH₂O), 52.2 (NCH₂CH₂O), 49.3 (d, ³ J_{CP} = 21.7 Hz,

$\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 22.3 (d, $^2J_{\text{CP}} = 2.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 18.5 (CH_3 -ortho), 18.45 (CH_3 -ortho), 18.4 (CH_2P), 17.1 (CH_3 -para)

^{31}P {H} NMR (162 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 24.02

5.42 wurde aus **5.16** hergestellt. Es wurden 144 mg (1.0 Äq, 0.2 mmol) **5.16** in 0.35 mL (19.0 Äq, 3.8 mmol) Phosphoroxychlorid gelöst und für 24 h gerührt. Anschließend wurden 7 mL Wasser zugegeben und die Reaktionsmischung ohne Rühren für 96 h ruhen gelassen. Das auskristallisierte Produkt wurde abfiltriert und unter Vakuum getrocknet. Es wurden 121 mg (0.15 mmol, 75 %) eines farblosen kristallinen Feststoffs erhalten.



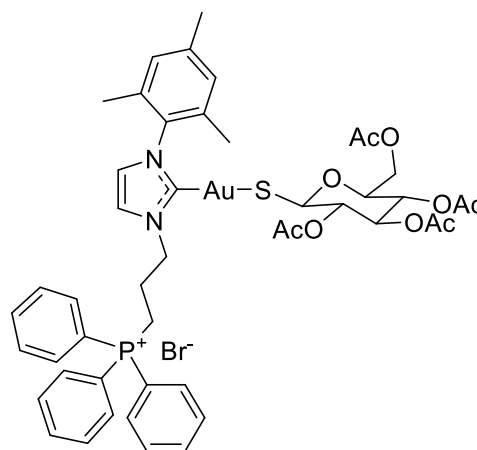
^1H NMR (400 MHz, MeOD-d_4) δ [ppm] = 7.51 (s, 2H, NCHCHN-a), 7.11 – 7.05 (m, 6H, $\text{CH-meta-a/NCH-CHN-b}$), 6.90 (s, 2H, CH-meta-b), 4.04 (s, 2H, NCH_2), 3.83 (s, 2H, CH_2O), 2.43 (s, 9H, CH_3 -para), 1.98 (s, 12H, CH_3 -ortho-a), 1.69 (s, 6H, CH_3 -ortho-b)

^{13}C {H} NMR (101 MHz, MeOD-d_4) δ [ppm] = 184.6 (C-Au-a), 141.2 (C-para), 136.0 (C-ortho), 130.3 (CH-meta-a), 130.1 (CH-meta-b), 124.8 (NCHCHN), 21.4 (CH_3 -para), 17.7 (CH_3 -ortho)

^{31}P {H} NMR (162 MHz, MeOD-d_4) δ [ppm] = 0.90

4.7 Gold(I)-NHC-Thiolate

6.1 wurde aus 50 mg (1.0 Äq, 0.059 mmol) **4.8** und 21.5 mg (1.0 Äq, 0.059 mmol) 1-Thio- β -D-Glukosetetraacetat mit 0.1 mL (6.5 Äq, 73 mg, 0.382 mmol) Triethylamin in Dichlormethan bei Raumtemperatur innerhalb von 2 h hergestellt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt aus einer 1:1 Mischung Ethanol:Wasser umkristallisiert. Es wurden 20 mg (0.018 mmol, 30 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.



HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₄₇H₅₃AuN₂O₉PS⁺ (M⁺) m/z = 1049.2870; Gefunden m/z = 1049.2876

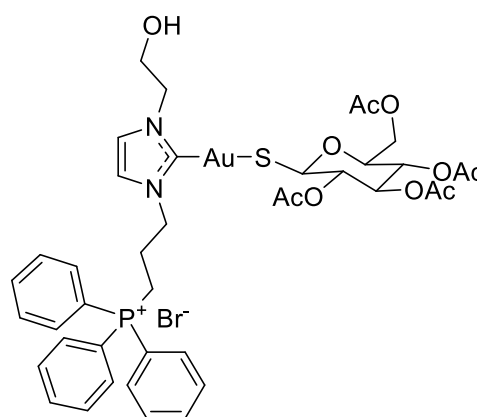
¹H NMR (400 MHz, MeCN-d₃) δ [ppm] = 7.90 – 7.84 (m, 3H, PPh₃-*para*), 7.77 – 7.71 (m, 12H, PPh₃-*ortho/-meta*), 7.48 (d, J = 1.9 Hz, 1H, NCHCHN), 7.08 (d, J = 2.0 Hz, 1H, NCHCHN), 7.07 (s, 2H, CH-*meta*), 5.01 (t, J = 9.5 Hz, 1H, Glu), 4.82 – 4.77 (m, 2H, Glu), 4.55 (t, J = 9.5 Hz, 1H, Glu), 4.48 (s, J = 6.8 Hz, 2H, NCH₂), 3.97 – 3.89 (m, 2H, CH₂-Glu), 3.62 (ddd, J = 10.1, 5.5, 2.9 Hz, 1H, Glu), 3.42 – 3.34 (m, 2H, CH₃P), 2.33 (s, 3H, CH₃-*para*), 2.30 – 2.26 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.01 (s, 3H, CH₃-*ortho*), 1.98 (s, 3H, CH₃Ac), 1.97 (s, 3H, CH₃-*ortho*), 1.96 (s, 3H, CH₃Ac), 1.86 (s, 3H, CH₃Ac), 1.82 (s, 3H, CH₃Ac)

¹³C {H} NMR (101 MHz, MeCN-d₃) δ [ppm] = 183.8 (C-Au), 171.3 (COO), 170.8 (COO), 170.3 (COO), 140.6 (C-*para*), 136.2 (d, $^4J_{CP}$ = 3.4 Hz, PPh₃-*para*), 136.1 (C-*ipso*), 134.7 (d, $^2J_{CP}$ = 10.0 Hz, PPh₃-*ortho*), 131.4 (d, $^3J_{CP}$ = 12.7 Hz, PPh₃-*meta*), 130.2 (C-*ortho*), 129.9 (CH-*meta*), 123.6 (NCHCHN), 122.5 (NCHCHN), 118.9 (d, $^1J_{CP}$ = 87.3 Hz, PPh₃-*ipso*), 83.4 (CH₂-Glu), 78.3 (Glu), 76.3 (Glu), 74.5 (Glu), 70.1 (Glu), 64.1 (Glu), 25.0 (d, $^2J_{CP}$ = 3.0 Hz, CH₂CH₂CH₂), 21.3 (CH₃), 21.2 (CH₃), 21.0 (CH₃), 20.2 (CH₂P) 18.1 (CH₃)

*NCH₂ konnte auf Grund von geringer Intensität nicht beobachtet werden.

³¹P {H} NMR (162 MHz, MeCN-d₃) δ [ppm] = 23.58

6.2 wurde aus 154 mg (1.0 Äq, 0.2 mmol) **4.29** und 72 mg (1.0 Äq, 0.2) 1-Thio- β -D-Glukosetetraacetat mit 0.1 mL (1.9 Äq, 73 mg, 0.382 mmol) Triethylamin in Dichlormethan bei Raumtemperatur innerhalb von 2 h hergestellt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt aus einer 1:1 Mischung Ethanol:Wasser umkristallisiert. Es wurden 30 mg (0.028 mmol, 14 %) eines farblosen Feststoffs erhalten.



HRMS (ESI⁺): Berechnet für C₄₀H₄₇AuN₂O₁₀PS⁺ (M⁺) m/z = 975.2349; Gefunden m/z = 975.2351

¹H NMR (600 MHz, MeCN-d₃) δ [ppm] = 7.92 – 7.89 (m, 3H, PPh₃-*para*), 7.78 – 7.73 (m, 12H, PPh₃-*ortho/-para*), 7.26 (d, J = 1.9 Hz, NCHCHN), 7.20 (d, J = 1.9 Hz, NCHCHN), 5.13 (t, J = 9.5 Hz, 1H, Glu), 5.00 (t, J = 9.9 Hz, 2H, Glu), 4.44 – 4.37 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂), 4.30 (td, J = 5.2, 3.1 Hz, NCH₂CH₂O), 4.05 (dd, J = 12.2, 2.4 Hz, 2H, CH₂-Glu), 3.91 (t, J = 5.3 Hz, 2H, NCH₂CH₂O), 3.80 – 3.75 (m, 1H, Glu), 3.47 – 3.41 (m, 2H, CH₂P), 2.29 – 2.24 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.01 – 2.19 (m, 12H, CH₃)

¹³C {¹H} NMR (151 MHz, MeCN-d₃) δ [ppm] = 135.4 (PPh₃-*para*), 133.7 (PPh₃-*ortho*), 130.5 (PPh₃-*meta*), 122.1 (NCHCHN), 120.5 (NCHCHN), 82.6 (CH-Glu), 75.2 (CH-Glu), 73.9 (CH-Glu), 69.0 (CH-Glu), 62.9 (CH₂-Glu), 61.3 (NCH₂CH₂O), 53.2 (NCH₂CH₂O), 49.9 (NCH₂CH₂CH₂), 24.1 (CH₂CH₂CH₂), 20.2 (CH₃), 19.8 (CH₃), 19.2 (CH₂P)

³¹P {¹H} NMR (243 MHz, MeCN-d₃) δ [ppm] = 24.27

Eidesstattliche Erklärung

Ich gebe die eidesstattliche Erklärung ab, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne die Benutzung anderer als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Diese Dissertation hat in gleicher oder ähnlicher Form noch nicht als Arbeit vorgelegen und wurde noch nicht veröffentlicht. Teile dieser Arbeit wurden auf Konferenzen präsentiert.

Wuppertal den

5. Literatur

- [1] J. U. Nef, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1895, **287**, 265–359.
- [2] G. Bertrand, A. Igau, H. Grutzmacher and A. Baceiredo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 6463–6466.
- [3] A. J. Arduengo, R. L. Harlow and M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 361–363.
- [4] W. von Eggers Doering and L. H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, **78**, 4947–4950.
- [5] F. E. Hahn, *Chem. Rev.*, 2018, **118**, 9455–9456.
- [6] H. V. Huynh, *Chem. Rev.*, 2018, **118**, 9457–9492.
- [7] M. N. Hopkinson, C. Richter, M. Schedler and F. Glorius, *Nature*, 2014, **510**, 485–496.
- [8] M. Skanawy-Grigorjewa, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1925, **148**, 37–42.
- [9] G. Rouschias and B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. D*, 1970, 183.
- [10] P. de Frémont, N. Marion and S. P. Nolan, *Coord. Chem. Rev.*, 2009, **253**, 862–892.
- [11] E. O. Fischer and A. Maasböl, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1964, **3**, 580–581.
- [12] H.-W. Wanzlick and H.-J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1968, **7**, 141–142.
- [13] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.*, 1968, **12**, 43.
- [14] A. J. Arduengo and G. Bertrand, *Chem. Rev.*, 2009, **109**, 3209–3210.
- [15] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 6796–6797.
- [16] T. Itoh, Y. Nakata, K. Hirai and H. Tomioka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 957–967.
- [17] S. P. Nolan, ed., *N-heterocyclic carbenes. Effective tools for organometallic synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2014.
- [18] O. Köhl, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 592–607.
- [19] C. S. J. Cazin, ed., *N-Heterocyclic Carbenes in Transition Metal Catalysis and Organocatalysis*, Springer, New York, 2010.
- [20] T. Scattolin, A. A. Logvinov, N. V. Tzouras, C. S. J. Cazin and S. P. Nolan, *Organometallics*, 2023, **42**, 2692–2730.
- [21] M. F. Lappert and P. L. Pye, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1977, 2172–2180.
- [22] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher and G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.*, 1996, **2**, 772–780.
- [23] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, I. Tkatchenko, E. Bouajila, O. Walter, I. Tommasi and R. D. Rogers, *Chem. Commun.*, 2003, 28–29.
- [24] M. Fèvre, J. Pinaud, A. Leteneur, Y. Gnanou, J. Vignolle, D. Taton, K. Miqueu and J.-M. Sotiropoulos, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 6776–6784.
- [25] H. M. J. Wang and I. J. B. Lin, *Organometallics*, 1998, **17**, 972–975.
- [26] M. R. L. Furst and C. S. J. Cazin, *Chem. Comm.*, 2010, **46**, 6924–6925.
- [27] B. Landers and O. Navarro, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, 2980–2982.
- [28] S. Zhu, R. Liang and H. Jiang, *Tetrahedron*, 2012, **68**, 7949–7955.
- [29] A. Collado, A. Gómez-Suárez, A. R. Martín, A. M. Z. Slawin and S. P. Nolan, *Chem. Comm.*, 2013, **49**, 5541–5543.
- [30] A. S. K. Hashmi, C. Lothschütz, C. Böhlting, T. Hengst, C. Hubbert and F. Rominger, *Adv. Synth. Catal.*, 2010, **352**, 3001–3012.
- [31] F. Mohr, *Gold chemistry. Applications and future directions in the life sciences*, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [32] R. Holliday and C. Corti, *Gold: Science and Applications*, CRC Press, 2010.
- [33] H. Schmidbaur, *Gold. Progress in chemistry, biochemistry, and technology*, Wiley, Chichester, New York, 1999.
- [34] G. J. Higby, *Gold Bull.*, 1982, **15**, 130–140.
- [35] R. V. Parish, *Gold Bull.*, 1997, **30**, 3–12.
- [36] H. Schmidbaur and A. Schier, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 370–412.

- [37] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano and N. Yamada, *Chem. Lett.*, 1987, **4**, 405–408.
- [38] A. S. K. Hashmi, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 3180–3211.
- [39] C. F. Shaw III, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 2589–2600.
- [40] R. Koch, *Dtsch. Med. Wochenschr.*, 1890, **16**, 650–660.
- [41] J. Forestier, *The Lancet*, 1932, **219**, 441–444.
- [42] W. F. Kean, F. Forestier, Y. Kassam, W. W. Buchanan and P. J. Rooney, *Semin. Arthritis. Rheum.*, 1985, **14**, 180–186.
- [43] S. P. Fricker, *Metal-based drugs*, 1999, **6**, 291–300.
- [44] C. K. Mirabelli, R. K. Johnson, D. T. Hill, L. F. Faucette, G. R. Girard, G. Y. Kuo, C. M. Sung and S. T. Crooke, *J. Med. Chem.*, 1986, **29**, 218–223.
- [45] *Krebs in Deutschland – 2019/2020*, Robert Koch-Institut, Berlin, 2023.
- [46] R. Weinberg, *The Biology of Cancer*, Garland, 2011, 2nd edn.
- [47] C. Wagener and O. Müller, eds., *Molekulare Onkologie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 2010.
- [48] H. Kiaris, *Understanding carcinogenesis. An introduction to the molecular basis of cancer*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2006.
- [49] J. L. Bos, *Cancer Res.*, 1989, **49**, 4682–4689.
- [50] A. P. Feinberg, R. Ohlsson and S. Henikoff, *Nat. Rev. Genet.*, 2006, **7**, 21–33.
- [51] A. Eisenberg-Lerner, S. Bialik, H.-U. Simon and A. Kimchi, *Cell Death Differ.*, 2009, **16**, 966–975.
- [52] J. Bartek, J. Bartkova and J. Lukas, *Oncogene*, 2007, **26**, 7773–7779.
- [53] M. A. Blasco, *Nat. Rev. Genet.*, 2005, **6**, 611–622.
- [54] P. Carmeliet and R. K. Jain, *Nature*, 2011, **473**, 298–307.
- [55] G. P. Gupta and J. Massagué, *Cell*, 2006, **127**, 679–695.
- [56] A.-M. Florea and D. Büsselberg, *Cancers*, 2011, **3**, 1351–1371.
- [57] P. Ehrlich, *Frankfurter Zeitung und Handelsblatt*, 1906, **244**.
- [58] P. Ehrlich and H. Bechhold, *Hoppe-Seyler's Zeitschrift fuer physiologische Chemie*, 1906, **47**, 173–199.
- [59] B. Rosenberg, L. van Camp, J. E. Trosko and V. H. Mansour, *Nature*, 1969, **222**, 385–386.
- [60] S. Ghosh, *Bioorg. Chem.*, 2019, **88**, 102925.
- [61] H. Pivonková, M. Brázdová, J. Kaspárková, V. Brabec and M. Fojta, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 2006, **339**, 477–484.
- [62] A. Brozovic, A. Ambriović-Ristov and M. Osmak, *Crit. Rev. Toxicol.*, 2010, **40**, 347–359.
- [63] S. Shammi-Noori, W.-S. Yeow, M. F. Ziauddin, H. Xin, T. L. N. Tran, J. Xie, A. Loehfelm, P. Patel, J. Yang, D. S. Schrupp, B. L. Fang and D. M. Nguyen, *Cancer Gene Ther.*, 2008, **15**, 356–370.
- [64] V. Brabec and J. Kasparkova, *Drug Resist. Updat.*, 2005, **8**, 131–146.
- [65] S. Gromer, S. Urig and K. Becker, *Med. Res. Rev.*, 2004, **24**, 40–89.
- [66] P. J. Barnard and S. J. Berners-Price, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, **251**, 1889–1902.
- [67] M. P. Rigobello, A. Folda, M. C. Baldoin, G. Scutari and A. Bindoli, *Free Rad. Res.*, 2005, **39**, 687–695.
- [68] A. E. Damdimopoulos, A. Miranda-Vizueté, M. Pelto-Huikko, J.-A. Gustafsson and G. Spyrou, *J. Biol. Chem.*, 2002, **277**, 33249–33257.
- [69] M. P. Rigobello, G. Scutari, R. Boscolo and A. Bindoli, *Br. J. Pharmacol.*, 2002, **136**, 1162–1168.
- [70] M. V. Baker, P. J. Barnard, S. J. Berners-Price, S. K. Brayshaw, J. L. Hickey, B. W. Skelton and A. H. White, *J. Organomet. Chem.*, 2005, **690**, 5625–5635.
- [71] A. Erxleben, *Curr. Med. Chem.*, 2019, **26**, 694–728.

- [72] R. Rubbiani, I. Kitanovic, H. Alborzinia, S. Can, A. Kitanovic, L. A. Onambele, M. Stefanopoulou, Y. Geldmacher, W. S. Sheldrick, G. Wolber, A. Prokop, S. Wölfl and I. Ott, *J. Med. Chem.*, 2010, **53**, 8608–8618.
- [73] A. Citta, E. Schuh, F. Mohr, A. Folda, M. L. Massimino, A. Bindoli, A. Casini and M. P. Rigobello, *Metallomics*, 2013, **5**, 1006–1015.
- [74] S. Sen, S. Hufnagel, E. Y. Maier, I. Aguilar, J. Selvakumar, J. E. DeVore, V. M. Lynch, K. Arumugam, Z. Cui, J. L. Sessler and J. F. Arambula, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 20536–20541.
- [75] S. Sen, M. Won, M. S. Levine, Y. Noh, A. C. Sedgwick, J. S. Kim, J. L. Sessler and J. F. Arambula, *Chem. Soc. Rev.*, 2022, **51**, 1212–1233.
- [76] E. Cvitkovic, *Cancer Treat. Rev.*, 1998, **24**, 265–281.
- [77] L. B. Chen, *Ann. Rev. Cell Biol.*, 1988, **4**, 155–181.
- [78] C. A. Kulkarni, B. D. Fink, B. E. Gibbs, P. R. Chheda, M. Wu, W. I. Sivitz and R. J. Kerns, *J. Med. Chem.*, 2021, **64**, 662–676.
- [79] M. P. Murphy and R. A. J. Smith, *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, 2007, **47**, 629–656.
- [80] O. H. Warburg, *Naturwissenschaften*, 1924, **12**, 1131–1137.
- [81] M. G. Vander Heiden, L. C. Cantley and C. B. Thompson, *Science*, 2009, **324**, 1029–1033.
- [82] I. Barba, L. Carrillo-Bosch and J. Seoane, *Int. J. Mol. Sci.*, 2024, **25**.
- [83] J. Liu, J. Chen, J. Zhao, Y. Zhao, L. Li and H. Zhang, *Synthesis*, 2003, **17**, 2661–2666.
- [84] R. Taakili, C. Lepetit, C. Duhayon, D. A. Valyaev, N. Lugan and Y. Canac, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 1709–1721.
- [85] Z. Wei, M. Kayceety, A. Price, K. Wei, Q. Luo, S. Thanneeru, S. Sun and J. He, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, **14**, 55227–55237.
- [86] S. K. Singh, N. Manne, P. C. Ray and M. Pal, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2008, **4**, 42.
- [87] M. G. Fabbrini, D. Cirri, A. Pratesi, L. Ciofi, T. Marzo, A. Guerri, S. Nistri, A. Dell'Accio, T. Gamberi, M. Severi, A. Bencini and L. Messori, *ChemMedChem*, 2019, **14**, 182–188.
- [88] Q.-X. Liu, F.-B. Xu, Q.-S. Li, X.-S. Zeng, X.-B. Leng, Y. L. Chou and Z.-Z. Zhang, *Organometallics*, 2003, **22**, 309–314.
- [89] A. Pandit, L. Khare, P. Ganatra, R. Jain and P. Dandekar, *Carbohydr. Polym.*, 2021, **260**, 117828.
- [90] K. Smiataczowa, J. Kosmalski, A. Nowacki, M. Czaja and Z. Warnke, *Carbohydr. Res.*, 2004, **339**, 1439–1445.
- [91] R. Torregrosa, I. M. Pastor and M. Yus, *Tetrahedron*, 2007, **63**, 469–473.
- [92] D. Jiang, Y. Y. Wang, M. Tu and L. Y. Dai, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2008, **95**, 265–271.
- [93] G. M. Blackburn, G. Lockwood and V. Solan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1976, 1452–1456.
- [94] G. Dahm, C. Bailly, L. Karmazin and S. Bellemin-Laponnaz, *J. Organomet. Chem.*, 2015, **794**, 115–124.
- [95] P. F. de Larrinoa, J. Parmentier, A. Kichler, T. Achard, M. Dontenwill, C. Herold-Mende, S. Fournel, B. Frisch, B. Heurtault and S. Bellemin-Laponnaz, *Int. J. Pharm.*, 2023, **641**, 123071.
- [96] N. Gathergood and P. J. Scammells, *Aust. J. Chem.*, 2002, **55**, 557.
- [97] H. S. Kim, J. Y. Bae, S. J. Park, H. Lee, H. W. Bae, S. O. Kang, S. D. Lee and D. K. Choi, *Chem. Eur. J.*, 2007, **13**, 2655–2660.
- [98] I. Benaissa, R. Taakili, N. Lugan and Y. Canac, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 12293–12305.
- [99] S. Prühs, C. W. Lehmann and A. Fürstner, *Organometallics*, 2004, **23**, 280–287.
- [100] W. B. Cross, S. Razak, K. Singh and A. J. Warner, *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 13203–13209.
- [101] R. Srivastava, R. Moneuse, J. Petit, P.-A. Pavard, V. Dardun, M. Rivat, P. Schiltz, M. Solari, E. Jeanneau, L. Veyre, C. Thieuleux, E. A. Quadrelli and C. Camp, *Chemistry A European J*, 2018, **24**, 4361–4370.
- [102] L. Hintermann, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2007, **3**, 22.

- [103] M. Pellei, V. Gandin, M. Marinelli, C. Marzano, M. Yousufuddin, H. V. R. Dias and C. Santini, *Inorganic chemistry*, 2012, **51**, 9873–9882.
- [104] M. U. Roslund, P. Tähtinen, M. Niemitz and R. Sjöholm, *Carbohydr. Res.*, 2008, **343**, 101–112.
- [105] E. A. Baquero, G. F. Silbestri, P. Gómez-Sal, J. C. Flores and E. de Jesús, *Organometallics*, 2013, **32**, 2814–2826.
- [106] M. Delgado-Rebollo, Á. Beltrán, A. Prieto, M. Mar Díaz-Requejo, A. M. Echavarren and P. J. Pérez, *Eur J Inorg Chem*, 2012, **2012**, 1380–1386.
- [107] A. Almássy, C. E. Nagy, A. C. Bényei and F. Joó, *Organometallics*, 2010, **29**, 2484–2490.
- [108] E. Steeples, A. Kelling, U. Schilde and D. Esposito, *New J. Chem.*, 2016, **40**, 4922–4930.
- [109] H. R. Stephen, C. Schotten, T. P. Nicholls, M. Woodward, R. A. Bourne, N. Kapur and C. E. Willans, *Org. Process Res. Dev.*, 2020, **24**, 1084–1089.
- [110] R. de Marco, V. Giuso, T. Achard, M. Rancan, M. Baron, L. Armelao, M. Mauro, S. Bellemin-Laponnaz and C. Tubaro, *Eur. J. Inorg. Chem*, 2023, **26**.
- [111] B. Jacques, D. Hueber, S. Hameury, P. Braunstein, P. Pale, A. Blanc and P. de Frémont, *Organometallics*, 2014, **33**, 2326–2335.
- [112] P. de Frémont, N. M. Scott, E. D. Stevens and S. P. Nolan, *Organometallics*, 2005, **24**, 2411–2418.
- [113] S. M. Mahdavi, D. Bockfeld, R. Büssing, B. Karge, T. Bannenberg, R. Frank, M. Brönstrup, I. Ott and M. Tamm, *Dalton Trans.*, 2024, **53**, 1942–1946.
- [114] A. Collado, J. Bohnenberger, M.-J. Oliva-Madrid, P. Nun, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin and S. P. Nolan, *Eur. J. Inorg. Chem*, 2016, 4111–4122.
- [115] S. Gaillard, P. Nun, A. M. Z. Slawin and S. P. Nolan, *Organometallics*, 2010, **29**, 5402–5408.
- [116] Q. Chen, J. Zeng, X. Yan, Y. Huang, Z. Du, K. Zhang and C. Wen, *Tetrahedron Lett.*, 2016, **57**, 3379–3381.
- [117] C. Hirtenlehner, C. Krims, J. Hölbling, M. List, M. Zabel, M. Fleck, R. J. F. Berger, W. Schoefberger and U. Monkowius, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 9899–9910.
- [118] W. Howson, *Eur. J. Med. Chem.*, 1988, **23**, 433–439.
- [119] C. Dueymes, C. Pirat and R. Pascal, *Tetrahedron Lett.*, 2008, **49**, 5300–5301.
- [120] B. Neises and W. Steglich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1978, **17**, 522–524.
- [121] P. König, R. Zhulenko, E. Suparman, H. Hoffmeister, N. Bückreiß, I. Ott and G. Bendas, *Cancer Chemother. Pharmacol.*, 2023, **92**, 57–69.
- [122] Rigaku Oxford Diffraction Ltd., *CrysAlisPro 41.123a*, 40.53, 2022.
- [123] Bruker AXS, *DATCOL*, 2006.
- [124] G. M. Sheldrick, *SADABS 2.03*, 2002.
- [125] Bruker AXS, *APEX3. Crystallography Software Suite*, 2005 - 2017.
- [126] G. M. Sheldrick, *Acta crystallographica. Section A, Foundations and advances*, 2015, **71**, 3–8.
- [127] G. M. Sheldrick, *Acta crystallographica. Section C, Structural chemistry*, 2015, **71**, 3–8.
- [128] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, 1997.
- [129] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, **42**, 339–341.
- [130] J. D. Hunter, *Computing in Science & Engineering*, 2007, **9**.
- [131] H. Finke, V. K. Wandt, F. Ebert, N. Guttenberger, R. A. Glabonjat, M. Stiboller, K. A. Francesconi, G. Raber and T. Schwerdtle, *Metallomics*, 2020, **12**, 1159–1170.
- [132] B. Witt, M. Stiboller, S. Raschke, S. Frieze, F. Ebert and T. Schwerdtle, *J. Trace Elem. Med. Biol.*, 2021, **65**, 126711.

6. Anhang

6.1 Kristallographische Daten

Substance code	2.6	2.14	2.15	2.19
Empirical formula	C ₂₇ H ₂₅ ClN ₂	C ₁₅ H ₂₇ ClN ₂ O ₅	C ₁₂ H ₂₂ N ₂ O ₅	C ₂₂ H ₃₀ Cl ₂ N ₂ O ₄
Formula weight	412.94	350.83	274.31	457.38
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 10.3538(5) Å b = 26.0251(14) Å c = 8.7028(4) Å α = 90° β = 109.520(5)° γ = 90°	a = 28.6316(9) Å b = 11.2217(3) Å c = 12.3732(3) Å α = 90° β = 97.877(3)° γ = 90°	a = 10.3366(9) Å b = 12.0424(11) Å c = 11.6187(10) Å α = 90° β = 98.272(9)° γ = 90°	a = 15.0298(10) Å b = 12.3860(7) Å c = 13.1556(8) Å α = 90° β = 104.847(7)° γ = 90°
Volume Å ³	2210.3(2)	3937.94(19)	1431.2(2)	2367.3(3)
Z	4	8	4	4
ρ _{calc} g/cm ³	1.241	1.184	1.273	1.283
μ/mm ⁻¹	0.189	0.217	0.099	0.304
F(000)	872.0	1504.0	592.0	968.0
Crystal size	0.15 × 0.06 × 0.05	0.14 × 0.11 × 0.06	0.05 × 0.04 × 0.03	0.07 × 0.06 × 0.01
2θ range for data collection	5.208 to 58.886°	4.922 to 58.812°	5.226 to 66.624	4.59 to 58.686°
Reflections collected	11801	20810	8335	12966
Independent reflections	5152 [R _{int} = 0.0249]	9192 [R _{int} = 0.0503]	4945 [R _{int} = 0.0474]	5501 [R _{int} = 0.0551]
Data/restraints/parameters	5152/0/274	9192/0/433	4945/0/179	5501/1/287
Goodness-of-fit on F ²	1.062	1.217	1.018	1.051
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0480 wR ₂ = 0.0951	R ₁ = 0.1011 wR ₂ = 0.2293	R ₁ = 0.0636 wR ₂ = 0.1590	R ₁ = 0.0736 wR ₂ = 0.1473
Largest difference peak/hole e/Å ⁻³	0.22/-0.23	0.71/-0.78	0.34/-0.36	0.52/-0.31

Substance code	2.20	2.26	2.27	2.28
Empirical formula	C ₂₀ H ₂₁ ClN ₂ O ₂	C ₂₈ H ₃₃ BrN ₂ OP	C ₂₆ H ₃₁ Br ₂ N ₂ O ₂ P	C ₂₈ H ₄₀ BrN ₂ O ₇ PS
Formula weight	356.84	604.35	594.32	641.532
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	P2 ₁ /c	P-1	P-1	P-1
Unit cell dimensions	a = 4.57345(16) Å b = 15.1156(6) Å c = 24.9370(9) Å α = 90° β = 94.489(3)° γ = 90°	a = 8.5993(5) Å b = 9.6773(5) Å c = 18.1648(10) Å α = 104.684(5)° β = 101.424(5)° γ = 93.400(5)°	a = 9.1194(5) Å b = 10.7240(7) Å c = 13.8269(7) Å α = 94.604(5)° β = 102.602(4)° γ = 93.464(5)°	a = 11.0206(8) Å b = 11.4555(8) Å c = 13.4536(9) Å α = 70.815(6)° β = 69.526(7)° γ = 70.830(7)°
Volume Å ³	1718.62(11)	1423.71(14)	1311.16(13)	1458.4(2)
Z	4	2	2	2
ρ _{calc} g/cm ³	1.379	1.410	1.505	1.461
μ/mm ⁻¹	0.239	2.925	3.178	1.577
F(000)	752.0	616.0	604.0	660.3
Crystal size	0.1 × 0.04 × 0.01	0.21 × 0.16 × 0.09	0.16 × 0.07 × 0.05	0.096 × 0.075 × 0.036
2θ range for data collection	5.39 to 59.114°	4.754 to 59.016°	4.592 to 58.396°	4.64 to 58.96°
Reflections collected	9028	12920	12256	13773
Independent reflections	4032 [R _{int} = 0.0244]	6599 [R _{int} = 0.0338]	6062 [R _{int} = 0.0256]	6723 [R _{int} = 0.0296]
Data/restraints/parameters	4032/3/233	6599/0/310	6062/3/305	6723/0/372
Goodness-of-fit on F ²	1.030	1.027	1.027	1.055
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0401 wR ₂ = 0.0846	R ₁ = 0.0392 wR ₂ = 0.0542	R ₁ = 0.0312 wR ₂ = 0.0683	R ₁ = 0.0765 wR ₂ = 0.2005
Largest difference peak/hole e/Å ⁻³	0.27/-0.22	0.68/-0.70	0.64/-0.64	1.54/-1.40

Substance code	3.2	3.6	4.5	4.6
Empirical formula	C ₂₀ H ₃₂ Ag ₂ Br ₂ N ₄ O ₄	C ₂₈ H ₂₅ AgCl ₄ N ₂	C ₂₇ H ₂₄ AuClN ₂	C ₁₈ H ₂₄ AuClN ₂ O ₂
Formula weight	768.05	639.17	608.90	532.81
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic	Orthorhombic
Space group	P2 ₁ /c	P-1	P2 ₁ /c	Pbca
Unit cell dimensions	a = 11.7543(6) Å b = 5.7387(3) Å c = 20.726(11) Å α = 90° β = 96.239(3)° γ = 90°	a = 11.1650(8) Å b = 12.1226(8) Å c = 12.4094(9) Å α = 108.106(6)° β = 116.175(7)° γ = 96.356(6)°	a = 9.1103(3) Å b = 10.3947(4) Å c = 24.2181(9) Å α = 90° β = 97.784(4)° γ = 90°	a = 13.5219(2) Å b = 15.8912(2) Å c = 18.1550(3) Å α = 90° β = 90° γ = 90°
Volume Å ³	1345.97(11)	1370.93(19)	2272.30(14)	3901.13(10)
Z	2	2	4	8
ρ _{calc} g/cm ³	1.895	1.548	1.780	1.814
μ/mm ⁻¹	4.455	1.145	6.609	7.691
F(000)	752.0	644.0	1184.0	2064.0
Crystal size	0.08 × 0.02 × 0.02	0.08 × 0.05 × 0.02	0.12 × 0.1 × 0.09	0.08 × 0.06 × 0.04
2θ range for data collection	5.072 to 58.868°	4.752 to 58.504°	4.512 to 58.972°	4.548 to 58.914°
Reflections collected	6714	12317	12417	12918
Independent reflections	3118 [R _{int} = 0.0231]	6338 [R _{int} = 0.0436]	5322 [R _{int} = 0.0289]	4632 [R _{int} = 0.0268]
Data/restraints/parameters	3118/0/149	6338/0/319	5322/0/283	4632/0/223
Goodness-of-fit on F ²	1.055	1.062	1.036	1.044
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0269 wR ₂ = 0.0514	R ₁ = 0.0413 wR ₂ = 0.0514	R ₁ = 0.0301 wR ₂ = 0.0671	R ₁ = 0.0248 wR ₂ = 0.0407
Largest difference peak/hole e/Å ⁻³	0.85/-0.52	0.86/-0.62	1.69/-1.33	0.67/-1.01

Substance code	4.7	4.8	4.9	4.20
Empirical formula	C ₁₄ H ₁₆ AuClN ₂ O ₂	C ₃₃ H ₃₄ AuBr ₂ N ₂ P	C ₁₄ H ₁₈ AuBrN ₂ O	C ₄₁ H ₃₇ Au ₂ Cl ₅ N ₄ O ₂
Formula weight	476.70	846.38	507.18	1188.93
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	P-1
Unit cell dimensions	a = 10.2326(3) Å b = 11.5909(5) Å c = 13.3786(5) Å α = 90° β = 90.628(4)° γ = 90°	a = 17.0801(4) Å b = 10.3976(3) Å c = 17.9180(4) Å α = 90° β = 92.910(2)° γ = 90°	a = 10.1119(5) Å b = 12.1393(5) Å c = 13.0053(5) Å α = 90° β = 102.620(4)° γ = 90°	a = 11.6895(4) Å b = 11.7084(4) Å c = 16.1603(5) Å α = 109.802(3)° β = 90.162(3)° γ = 103.091(3)°
Volume Å ³	1581.60(10)	3177.96(14)	1557.85(12)	2019.30(12)
Z	4	4	4	2
ρ _{calc} g/cm ³	2.002	1.769	2.162	1.955
μ/mm ⁻¹	9.472	7.218	12.002	7.629
F(000)	904.0	1640.0	952.0	1140.0
Crystal size	0.09 × 0.04 × 0.02	0.1 × 0.04 × 0.03	0.09 × 0.07 × 0.03	0.08 × 0.02 × 0.01
2θ range for data collection	4.656 to 59.282°	4.53 to 58.692°	5.32 to 66.506°	4.56 to 58.726°
Reflections collected	8399	17878	8395	18829
Independent reflections	3762 [R _{int} = 0.0273]	7470 [R _{int} = 0.0273]	5353 [R _{int} = 0.0247]	9276 [R _{int} = 0.0416]
Data/restraints/parameters	3762/0/185	7470/0/355	5353/0/176	9276/30/509
Goodness-of-fit on F ²	1.062	1.023	1.010	1.003
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0331 wR ₂ = 0.0572	R ₁ = 0.0296 wR ₂ = 0.0600	R ₁ = 0.0313 wR ₂ = 0.0666	R ₁ = 0.0425 wR ₂ = 0.0763
Largest difference peak/hole e/Å ⁻³	2.48/-1.57	2.51/-0.84	1.25/-1.52	2.75/-1.19

Substance code	4.24	5.1	5.2	5.3
Empirical formula	C ₃₀ H ₃₅ AuBr ₂ N ₃ OP	C ₁₂ H ₁₅ AuN ₄ O ₄	C ₂₈ H ₃₁ AuN ₄ O ₄	C ₃₆ H ₄₈ AuBrN ₄ O ₄
Formula weight	841.36	476.25	684.53	877.66
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic	Orthorhombic
Space group	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	P-1	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Unit cell dimensions	a = 17.8527(9) Å b = 9.9067(4) Å c = 18.2403(9) Å α = 90° β = 101.357(4)° γ = 90°	a = 4.9143(4) Å b = 15.2991(14) Å c = 9.6288(9) Å α = 90° β = 95.682(9)° γ = 90°	a = 11.0260(3) Å b = 11.1394(4) Å c = 12.9583(5) Å α = 113.495(4)° β = 99.386(3)° γ = 92.229(2)°	a = 12.9516(3) Å b = 14.3968(4) Å c = 20.6787(5) Å α = 90° β = 90° γ = 90°
Volume Å ³	3162.8(3)	720.38(12)	1430.57(9)	3855.78(17)
Z	4	2	2	4
ρ _{calc} g/cm ³	1.767	2.196	1.589	1.512
μ/mm ⁻¹	7.255	10.232	5.180	4.892
F(000)	1632.0	452.0	676.0	1752.0
Crystal size	0.1 × 0.08 × 0.07	0.13 × 0.02 × 0.01	0.13 × 0.06 × 0.04	0.08 × 0.07 × 0.07
2θ range for data collection	4.7 to 58.914°	5.016 to 58.47°	5.182 to 59.162°	4.666 to 58.522°
Reflections collected	16274	3238	13734	14525
Independent reflections	7328 [R _{int} = 0.0354]	1649 [R _{int} = 0.0371]	6681 [R _{int} = 0.0286]	8709 [R _{int} = 0.0267]
Data/restraints/parameters	7328/0/347	1649/0/99	6681/0/341	8709/0/427
Goodness-of-fit on F ²	1.099	1.060	1.098	1.039
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0483 wR ₂ = 0.0849	R ₁ = 0.0404 wR ₂ = 0.0487	R ₁ = 0.0315 wR ₂ = 0.0624	R ₁ = 0.0335 wR ₂ = 0.0723
Largest difference peak/hole e/Å ⁻³	1.81/-1.57	1.07/-1.20	1.42/-1.20	1.89/-1.20

Substance code	5.4	5.6	5.7	5.8
Empirical formula	C ₆₆ H ₆₈ AuN ₄ P ₂	C ₅₆ H ₇₄ Au ₂ Br ₂ N ₈ O ₅	C ₅₅ H ₆₄ AuBrN ₄ O ₈ P ₂ S ₂	C ₅₀ H ₆₄ AuCl ₅ N ₄
Formula weight	1176.15	1492.98	1312.03	1095.26
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c	P-1	P-1	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 10.3302(4) Å b = 11.5533(4) Å c = 28.2915(10) Å α = 90° β = 92.652(3)° γ = 90°	a = 10.6587(6) Å b = 11.9353(8) Å c = 13.3375(9) Å α = 72.860(6)° β = 71.188(6)° γ = 85.102(5)°	a = 13.429(3) Å b = 13.803(3) Å c = 18.345(4) Å α = 108.230(5)° β = 95.505(5)° γ = 115.216(6)°	a = 11.4049(3) Å b = 21.3639(5) Å c = 22.0633(7) Å α = 90° β = 102.488° γ = 90°
Volume Å ³	337.9(2)	1534.67(18)	2816.1(10)	5248.6(3)
Z	2	1	2	4
ρ _{calc} g/cm ³	1.158	1.615	1.547	1.389
μ/mm ⁻¹	2.265	6.126	3.508	3.093
F(000)	1202.0	734.0	1324.0	2224.0
Crystal size	0.07 × 0.03 × 0.01	0.12 × 0.08 × 0.04	0.08 × 0.13 × 0.243	0.06 × 0.05 × 0.01
2θ range for data collection	4.778 to 58.81°	4.374 to 58.712	4.05 to 56.642	4.856 to 58.95°
Reflections collected	18105	14324	143618	25038
Independent reflections	7843 [R _{int} = 0.0448]	7049 [R _{int} = 0.0519]	13995 [R _{int} = 0.0636]	12042 [R _{int} = 0.0437]
Data/restraints/parameters	7843/0/334	7049/12/374	13995/3/665	12042/0/583
Goodness-of-fit on F ²	1.016	1.045	1.023	0.952
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0430 wR ₂ = 0.0831	R ₁ = 0.0442 wR ₂ = 0.1026	R ₁ = 0.0327 wR ₂ = 0.0846	R ₁ = 0.0383 wR ₂ = 0.0550
Largest difference peak/hole e/Å ⁻³	1.26/-0.50	2.81/-2.33	1.57/-2.90	0.92/-0.77

Substance code	5.10	5.12	5.14	5.15
Empirical formula	C ₂₇ H ₃₃ AuN ₄ O ₃	C ₂₈ H ₃₅ AuN ₄ O ₃ S	C ₃₅ H ₄₁ AuN ₄ O ₃	C ₅₇ H ₇₀ AuBr ₂ N ₄ O ₄ P
Formula weight	658.54	704.62	762.68	1262.92
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	Pn
Unit cell dimensions	a = 14.5003(6) Å b = 13.8134(4) Å c = 14.9716(5) Å α = 90° β = 115.635(5)° γ = 90°	a = 13.1043(5) Å b = 16.2115(5) Å c = 14.5013(5) Å α = 90° β = 112.497(4)° γ = 90°	a = 11.4572(2) Å b = 19.4041(4) Å c = 14.8170(3) Å α = 90° β = 95.38(12)° γ = 90°	a = 10.3920(2) Å b = 22.6522(5) Å c = 12.3423(3) Å α = 90° β = 97.11(2)° γ = 90°
Volume Å ³	2703.60(19)	2846.21(19)	3281.39(12)	2882.49(11)
Z	4	4	4	2
ρ _{calc} g/cm ³	1.618	1.644	1.544	1.455
μ/mm ⁻¹	5.475	5.277	4.523	4.012
F(000)	1304.0	1400.0	1528.0	1272.0
Crystal size	0.05 × 0.02 × 0.01	0.12 × 0.12 × 0.08	0.07 × 0.07 × 0.04	0.08 × 0.08 × 0.02
2θ range for data collection	4.402 to 58.568°	5.026 to 58.748°	4.8 to 58.81°	4.836 to 58.95°
Reflections collected	13911	16560	17767	17045
Independent reflections	6281 [R _{int} = 0.0335]	6711 [R _{int} = 0.0407]	7704 [R _{int} = 0.0287]	10540 [R _{int} = 0.0330]
Data/restraints/parameters	6281/4/356	6711/0/341	7704/3/403	10540/218/665
Goodness-of-fit on F ²	0.992	1.023	1.028	1.024
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0308 wR ₂ = 0.0520	R ₁ = 0.0351 wR ₂ = 0.0465	R ₁ = 0.0277 wR ₂ = 0.0498	R ₁ = 0.0445 wR ₂ = 0.0946
Largest difference peak/hole e/Å ⁻³	1.10/-0.77	2.01/-1.82	0.91/-0.69	1.10/-0.82

Substance code	5.20	5.23	5.30	5.33
Empirical formula	C ₅₇ H ₇₇ Au ₂ K ₂ N ₈ O _{17.5}	C ₄₃ H ₄₈ AuClN ₄ O ₂	C ₄₇ H ₅₂ AuBr ₂ N ₄ OP	C ₂₈ H ₃₅ AuN ₄ O ₄
Formula weight	1614.28	885.27	1076.68	688.56
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	P-1	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P-1
Unit cell dimensions	a = 14.0683(3) Å b = 15.2874(4) Å c = 17.3823(4) Å α = 88.3120(10)° β = 75.9330(10)° γ = 63.3880(10)°	a = 15.0168(7) Å b = 12.5832(6) Å c = 20.5016(10) Å α = 90° β = 102.921(2)° γ = 90°	a = 17.2024(4) Å b = 11.8391(3) Å c = 24.1814(7) Å α = 90° β = 108.689(3)° γ = 90°	a = 10.6791(8) Å b = 12.1857(13) Å c = 13.1029(11) Å α = 655.242(9)° β = 65.964(8)° γ = 78.099(8)°
Volume Å ³	3228.48(13)	3775.9(3)	4665.1(2)	1412.8(3)
Z	2	4	4	2
ρ _{calc} g/cm ³	1.661	1.557	1.533	1.619
μ/mm ⁻¹	4.740	4.009	4.938	5.245
F(000)	1610.0	1784.0	2136.0	684.0
Crystal size	0.131 × 0.091 × 0.068	0.262 × 0.141 × 0.08	0.06 × 0.06 × 0.05	0.08 × 0.04 × 0.02
2θ range for data collection	1.877 to 27.500°	1.530 to 33.874°	4.908 to 59.024°	4.458 to 58.648°
Reflections collected	510482	252804	26080	12886
Independent reflections	14825 [R _{int} = 0.0868]	15241 [R _{int} = 0.0504]	11084 [R _{int} = 0.0326]	6443 [R _{int} = 0.1182]
Data/restraints/parameters	14825/0/817	15241/0/475	11084/0/512	6443/6/344
Goodness-of-fit on F ²	1.029	1.048	1.009	1.080
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0159 wR ₂ = 0.0351	R ₁ = 0.0201 wR ₂ = 0.0439	R ₁ = 0.0337 wR ₂ = 0.0644	R ₁ = 0.0712 wR ₂ = 0.1804
Largest difference peak/hole e/Å ⁻³	0.9/-0.4	1.2/-0.6	1.17/-1.02	4.38/-1.79

Substance code	5.39	5.42	2.31
Empirical formula	C ₄₆ H ₅₄ AuBrN ₇ O ₃ PS	C ₃₅ H ₅₁ AuClN ₄ O ₈ P	C ₁₄ H ₁₈ BrF ₆ N ₂ P
Formula weight	1092.87	919.18	439.18
Crystal system	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P-1	P2 ₁ /n	C2/c
Unit cell dimensions	a = 12.2972(3) Å b = 13.7626(4) Å c = 14.9311(4) Å α = 85.757(2)° β = 84.047(2)° γ = 73.45(2)°	a = 15.014(3) Å b = 10.615(3) Å c = 25.548(6) Å α = 90° β = 105.349(15)° γ = 90°	a = 22.4628(14) Å b = 11.4822(7) Å c = 14.3572(10) Å α = 90° β = 104.481(7)° γ = 90°
Volume Å ³	2406.60(11)	3926.5(16)	3585.4(4)
Z	2	4	8
ρ _{calc} g/cm ³	1.508	1.555	1.627
μ/mm ⁻¹	4.009	3.908	2.439
F(000)	1096.0	1856	1760.0
Crystal size	0.11 × 0.06 × 0.04	0.4 × 0.066 × 0.016	0.07 × 0.05 × 0.04
2θ range for data collection	4.55 to 64.6°	3.306 to 58.258°	5.238 to 66.534°
Reflections collected	34365	374625	10354
Independent reflections	15321 [R _{int} = 0.0350]	10583 [R _{int} = 0.1374]	6216 [R _{int} = 0.0221]
Data/restraints/parameters	15321/0/548	10583/0/482	6216/0/220
Goodness-of-fit on F ²	1.032	1.085	1.026
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0285 wR ₂ = 0.0583	R ₁ = 0.0396 wR ₂ = 0.0952	R ₁ = 0.0553 wR ₂ = 0.1473
Largest difference peak/hole e/Å ⁻³	1.34/-0.65	4.21/-1.80	0.84/-1.07