

*Amidofunktionalisierte Imidazoliumsalze und
deren Carben-Komplexe: Beispiele für mono- und
tridentate Koordination*



**BERGISCHE
UNIVERSITÄT
WUPPERTAL**

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

vorgelegt dem Rat der Fakultät für Mathematik und Naturwissenschaften der
Bergischen Universität Wuppertal

von Bernd Mell

aus Wuppertal

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20181212-114757-7

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20181212-114757-7>]

Ein Mangel an Phantasie bedeutet den Tod der Wissenschaft.

Johannes Kepler

Die vorliegende Arbeit wurde von Oktober 2011 bis Juni 2018 am Institut für Anorganische Chemie der Bergischen Universität Wuppertal unter Anleitung von Prof. Dr. Fabian Mohr durchgeführt.

Danksagung

Ich danke Prof. Dr. Fabian Mohr für die Bereitstellung des Themas und die tolle Zusammenarbeit sowie den Freiheiten die er mir, nicht nur im chemischen Bereich, gewährte.

Prof. Dr. Uwe Monkowius von der Johannes Kepler Universität in Linz danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Dem gesamten Arbeitskreis Mohr möchte ich für das schöne Arbeitsklima danken! Dr. Nadine Meyer und Dr. Esther Schuh danke ich besonders für die Hilfe beim Lösen kleinerer und größerer L^AT_EX-Probleme.

Prof. Dr. Carsten Jenne möchte ich für den einen oder anderen interessanten Gedankengang danken, auch gilt ihm mein Dank für die Freiheiten die er mir ebenfalls gewährte. Dem Arbeitskreis Jenne danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Herzlich möchte ich Marion Litz danken, die mir bei so manchen bürokratischen Problemen und Problemchen geholfen hat und für die erheiternden Gespräche. Und natürlich für die vielen kleinen Süßigkeiten.

Für die NMR-Messungen bedanke ich mich bei Andreas Siebert; Ilka Polanz und Simone Bettinger danke ich für die Aufnahmen der Massenspektren. Bei Friedbert Lücker bedanke ich mich für die Elementaranalysen, welche er im Hause gemessen hat, und so manchen komischen aber witzigen Gesprächen. Ebenso möchte ich mich beim analytischen Service der Technischen Universität Dortmund für weitere Elementaranalysen danken. Dipl.-Ing. Erwin Petrauskas danke ich für die Laborgerätschaften.

Bei Prof. Dr. Reint Eujen und Dr. Björn Beele möchte ich mich ebenfalls für NMR-Messungen bedanken sowie für das Lösen mancher NMR-Probleme.

Prof. Dr. Angela Casini danke ich für die durchgeführten Enzymtests.

Prof. Christian W. Lehmann vom Max-Planck-Institut für Kohlenstoffforschung in Mülheim an der Ruhr danke ich für die Hilfe bei kristallographischen Problemen, Jörg Rust danke ich für die Aufnahmen von Molekülstrukturen, wenn die Kristalle zu klein waren, um sie im eigenen Hause zu messen.

Bei M. Sc. Bianca Wegener, M. Sc. Shirley Feix und M. Sc. Nils Vogeler möchte ich mich für das Korrekturlesen meiner Arbeit bedanken.

Dr. Christoph Bolli, Dipl. Chem. Janis Derendorf, M. Sc. Shirley Feix und Kerstin

Kretschmer danke ich für die vielen Abenden in denen wir unsere Munchkins, bei Bier und Pizza, mit- und gegeneinander durch die Dungeons geschickt haben.

Meiner Lebensgefährtin M. Sc. Shirley Feix möchte ich besonders für Ihr dickes Fell danken, die letzten Woche und Monate mit mir waren bestimmt nicht einfach.

Meinen Eltern Birgit und Hartmut sowie meiner Schwester Stefanie möchte ich meinen besonderen Dank aussprechen, da sie mich all die Jahre unterstützt haben und bei all meinen Entscheidungen hinter mir standen. Leider war es meiner Mutter nicht gegönnt die Beendigung dieser Arbeit zu erleben.

Für meine Mutter Birgit (1958-2013)

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Dissertation konnten verschieden substituierte *N*-Aryl- und Aroylamine, verbrückt über eine Ethylkette, an das freie N-Atom von 1-Methylimidazol verknüpft werden. Diese neuen Imidazoliumsalze konnten dann anschließend mit Au(I)Cl, Ru(II)-*p*-Cymol, Rh(I)-COD und Rh(III)-Cp* zu den entsprechenden Carben-Komplexen umgesetzt werden. Die Koordination der Liganden an Gold konnte dabei über eine direkte Synthese durchgeführt werden, wohingegen die Koordination an Ru(II), Rh(I) und Rh(III) über das Silbercarben als Zwischenstufe erfolgte.

Desweiteren konnten die Aroyl-Imidazoliumsalze mit Platindichlorid in DMSO zu Platincarben-Komplexen mit einem neuartigem Koordinationsmotiv umgesetzt werden. In diesen Carben-Komplexen wird das Platin(II)atom quadratisch-planar vom Imidazoliumligand als tridentater dianionischer C,N,C-Ligand komplexiert. Die vierte Koordinationsstelle wird von DMSO besetzt. Dieses konnte dann gegen weitere Aroyl-Imidazoliumliganden zu homo- und heteroleptischen Biscarben-Komplexen ausgetauscht werden, wobei sie dabei als neutrale monodentate Liganden fungieren.

Die synthetisierten Liganden und die Carben-Komplexe wurden dann mit Hilfe von ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren, Massenspektren und, oftmals, durch Einkristallstrukturuntersuchungen sowie Elementaranalysen vollständig charakterisiert.

Die *N*-Aryl-Goldcarben-Komplexe wurden in biologischen Studien untersucht. Dabei zeigte sich, dass alle getesteten Verbindungen eine inhibierende Wirkung auf das PARP-1 Enzym haben. Dieses kommt im Zellkern vor und wird durch Schäden an der DNA aktiviert. Durch Bindung an die DNA werden Reparatur-Mechanismen in der Zelle aktiviert. Bei zu großen Schäden an der DNA kommt es zu einer Überaktivierung von PARP-1 und die Zelle leitet die Apoptose ein. Dieser Umstand ist im Hinblick auf die Entwicklung von Zytostatika für die Krebstherapie interessant. Die beste Wirkung hat das Dichlor-Derivat mit einem IC₅₀-Wert von 40 nM (± 9) gefolgt von dem Phenyl-Derivat mit einem IC₅₀-Wert von 50 nM (± 15). Weniger wirksam ist das Trifluormethyl-Derivat mit einem IC₅₀-Wert von 68 nM (± 7). Das Nitro-Derivat hat mit einem IC₅₀-Wert von 100 nM (± 30) die niedrigste Wirksamkeit.

Abstract

In this work different substituted *N*-aryl and aroylamides were attached to the free N-atom of 1-methylimidazole, bridged by an ethylene chain. Then these new imidazolium salts were reacted with Au(I)Cl, Ru(II)*p*-cymene, Rh(I)-COD and Rh(III)-Cp*-precursors to give the respective carbene complexes. The coordination of the ligands to gold was performed by a direct synthesis from the imidazolium salt, whereas the coordination to Ru(II), Rh(I) and Rh(III) were performed by using the silver carbene as transmetallation agent.

Furthermore aroyl-imidazolium salts were transformed with platinum dichloride in DMSO to platinum carbene complexes with an new coordination motif of the carbene. In these coordinated the platinum(II)atom is complexed in square planar geometry by the imidazolylden acting as a tridentate, dianionic C,N,C ligand. A DMSO molecule is also bound to the metal centre. This can be exchanged by another aroyl imidazolylden ligand to give homo- and heteroleptic bis(carbene) complexes, in which they act as a neutral, monodentate ligands.

All synthesized ligands and carbene complexes were fully characterized by ¹H- and ¹³C-NMR spectroscopy, mass spectrometry and in some cases by X-ray crystallography and elemental analysis.

The *N*-aryl gold(I) carbene complexes were evaluated in biological studies. Theses studies showed that all tested complexes have an inhibitory effect towards the PARP-1 enzyme. It is found in cellnucleus and activated by damage of DNA. Repair mechanisms are activated by bonding of the enzyme to DNA. Significant damage leads to an overactivation of PARP-1 and the cell induces apoptosis. This fact is very interesting for development of cytostatic agents in cancer therapy. The dichloro derivate shows the best effect with an IC₅₀ value of 40 nM (± 9) followed by the phenyl derivate with an IC₅₀ value of 50 nM (± 15). Less effective is the trifluoromethyl derivate with an IC₅₀ value of 68 nM (± 7). With an IC₅₀ value of 100 nM (± 30) the nitro derivate has the lowest activity.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	vi
Abstract	vii
Abkürzungsverzeichnis	x
1. Einleitung	1
1.1. Krebs	1
1.2. PARP	5
1.3. N-heterocyclische Carbene (NHCs)	11
1.4. Metalle in der Krebstherapie	17
1.4.1. Gold-Komplexe	17
1.4.2. Ruthenium- <i>p</i> -Cymol-Komplexe	17
1.4.3. Rhodium(I)- und Rhodium(III)-Komplexe	20
1.5. Orthometallierte Platin-Komplexe	22
2. Zielsetzung	25
3. Ergebnisse und Diskussion	27
3.1. Synthese der Imidazolium-Liganden	27
3.1.1. <i>N</i> -Aryl-Imidazolium-Liganden	27
3.1.1.1. Bromethylamid-Verbindungen	27
3.1.1.2. Imidazoliumsalze	28
3.1.2. Synthesen der Aroyl-Imidazolium-Liganden	31
3.1.2.1. Bromethylamid-Verbindungen	31
3.1.2.2. Imidazoliumsalze	31
3.2. Komplexierung der Imidazolium-Liganden	34
3.2.1. Goldcarben-Komplexe	34
3.2.2. Ruthenium- und Rhodiumcarben-Komplexe	37
3.2.2.1. Ruthenium(II)- <i>p</i> -Cymol-Carben-Komplexe	38
3.2.2.2. Rhodium(I)-COD-Carben-Komplexe	42
3.2.2.3. Rhodium(III)-Cp*-Carben-Komplexe	45
3.3. Orthometallierte Platincarben-Komplexe	48
3.3.1. DMSO-Komplexe	48
3.3.2. Homoleptische-Komplexe	55
3.3.3. Heteroleptische-Komplexe	61
3.4. Biologische Untersuchungen	65

4. Fazit und Ausblick	67
5. Experimenteller Teil	69
5.1. Allgemeine Angaben	69
5.2. Synthese der Imidazolium-Liganden	71
5.2.1. <i>N</i> -Aryl-Imidazolium-Liganden	71
5.2.1.1. Bromethylamid-Verbindungen	71
5.2.1.2. Imidazoliumsalze	73
5.2.2. Aroyl-Imidazolium-Liganden	78
5.2.2.1. Bromethylamid-Verbindungen	78
5.2.2.2. Imidazoliumsalze	80
5.3. Komplexierung der Imidazolium-Liganden	85
5.3.1. Goldcarben-Komplexe	85
5.3.1.1. <i>N</i> -Aryl-Carbene	85
5.3.1.2. Aroyl-Carbene	88
5.3.2. Ruthenium- <i>p</i> -Cymol-Carben-Komplexe	90
5.3.2.1. <i>N</i> -Aryl-Carbene	90
5.3.2.2. Aroyl-Carbene	93
5.3.3. Rhodium-COD-Carben-Komplexe	96
5.3.3.1. <i>N</i> -Aryl-Carbene	96
5.3.3.2. Aroyl-Carbene	100
5.3.4. Rhodium-Cp*-Carben-Komplexe	102
5.3.4.1. <i>N</i> -Aryl-Carbene	103
5.3.4.2. Aroyl-Carbene	106
5.4. Orthometallierte Platincarben-Komplexe	108
5.4.1. DMSO-Komplexe	108
5.4.2. Homoleptische-Komplexe	111
5.4.3. Heteroleptische-Komplexe	114
Abbildungsverzeichnis	121
Tabellenverzeichnis	122
Schemataverzeichnis	123
Literaturverzeichnis	140
Tagungsbeiträge	142
Anhang A: Anhang	143
A.1. NMR-Spektren	143
A.2. Kristallographische Daten	146

Abkürzungsverzeichnis

δ	Chemische Verschiebung (NMR)
ADP	Adenosindiphosphat
ADP-Ribose	Adenosindiphosphat-Ribose
AMD	automodification domain
ATP	Adenosintriphosphat
bd	breites Dublett
br	breit
BRD	Bundesrepublik Deutschland
bs	breites Singulett
CH ₂ -Imi	An das Methyl-Imidazolium gebundene CH ₂ -Gruppe
COD	Cyclooctadien
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl
d	Dublett
DBD	DNA-binding Domain
DCM	Dichlormethan
dd	Dublett von Dublett
ddd	Dublett von Dublett von Dublett
DEPT-135	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer mit $\theta = 135^\circ$
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dt	Dublett von Triplett
ESI	Elektrospray-Ionisation (Ionisierungsmethode in der Massenspektrometrie)
F1	Zinkfinger 1
F2	Zinkfinger 2
HBV	Hepatitis B
HCV	Hepatitis C
HOAc	Essigsäure
HPV	Humane Papillomviren

Hz	Hertz
IC ₅₀	Inhibitorische Konzentration
IR	infra-red, Infrarot
J	Kopplungskonstante (NMR)
Jh	Jahrhundert
m	Multipllett
Me- <i>iso</i> -Propyl	..	Methylgruppen der <i>iso</i> -Propylgruppe des p-Cymols
Me-Cp*	Methylgruppen des 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyls
Me-Imi	1-Methylimidazol bzw. Methylgruppe des 1-Methylimidazols (NMR-Auswertung)
MeCN	Acetonitril
Mio.	Millionen
MS	Massenspektrometrie
n. b.	nicht beobachtet
NAD ⁺	oxidierte Form von Nicotinamidadenindinukleotid
NaOAc	Natriumacetat
NCN	Verbrückendes Kohlenstoffatom im Imidazoliumring
NCN _A	Verbrückendes Kohlenstoffatom im Imidazoliumring des Liganden A
NCN _B	Verbrückendes Kohlenstoffatom im Imidazoliumring des Liganden B
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NMR	Nuclear Magnetic Resonance, Kernspinresonanz
PARG	Poly(ADP-ribose)glycohydrolase
ppm	parts per million
q	Quartett
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
sept	Septett
Std.	Stunden
t	Triplett
THF	Tetrahydrofuran
tht	Tetrahydrothiophen
TMAC	Tetramethylammoniumchlorid
u. a.	unter anderem
UV-Strahlung	..	Ultraviolette-Strahlung
v. Chr.	vor Christus
WHO	World Health Organization

1. Einleitung

1.1. Krebs

Laut statistischem Bundesamt gab es 2015 in Deutschland 925 200 Todesfälle, wobei mit 356 616 Fällen (39 %) Herz-/Kreislaufkrankungen die häufigste Todesursache war. Mit 226 337 Todesfällen war Krebs die zweithäufigste Todesursache, das entspricht beinahe einem Viertel aller Todesfälle.^[1] Weltweit waren 2015 ca. 17.5 Millionen Menschen an Krebs erkrankt, etwa die Hälfte (8.7 Millionen) sind an einem Krebsleiden verstorben. Krebs ist damit auch weltweit die zweithäufigste Todesursache nach Herz-/Kreislaufkrankungen. Die Krebsrate nahm zwischen 2005 und 2015 weltweit um etwa ein Drittel zu, was teilweise mit dem steigenden Lebensalter der Bevölkerung und dem Bevölkerungswachstum erklärt wird.^[2] Das Robert Koch-Institut listet in seinem *Bericht zum Krebsgeschehen in Deutschland 2016*^[3] für Deutschland im Jahre 2013 Krebserkrankungen bei etwa 253 000 Männern und 230 000 Frauen auf. Die Sterberate lag mit 223 000 Toten bei etwa 46 %. Seit dem Anfang der 1970er Jahre hat sich die absolute Zahl der Neuerkrankungen in der BRD fast verdoppelt, was unter anderem mit der steigenden Lebenserwartung und der damit wachsenden Zahl älterer Menschen erklärt wird. Seit den 1990er Jahren ist die Zahl der Krebstoten rückläufig, so lebten Ende 2013 ca. 1.6 Mio. Menschen mit einer bis zu fünf Jahren zurückliegenden Krebsdiagnose. Durch Erfolge in der Krebstherapie stieg die durchschnittliche Lebenserwartung in Deutschland 2014 bei Frauen auf 74.6 Jahre und bei Männern auf 73 Jahre. Sie war damit bei beiden Geschlechtern um 4 Jahre höher als noch 1980 (70.3 bzw. 68.9 Jahre). Im Vergleich zu den Krebsneuerkrankungen ist die Zahl der Menschen, welche mit einer Krebserkrankung leben, und die Zahl der Langzeitüberlebenden nach einer Krebserkrankung, stärker gestiegen. Es wird geschätzt, dass ca. 4 Mio. Menschen in Deutschland leben, welche jemals an Krebs erkrankt sind.

In der BRD erkrankten zwischen 2009 und 2013 im Durchschnitt jährlich 2113 Kinder unter 18 Jahren an Krebs, 2013 verstarben 307 Kinder an dieser Erkrankung, das entspricht etwa 20 % der Todesfälle bei Kindern.^[3,4] 367 327 Lebensjahre bei Frauen und 433 040 bei Männern gingen 2013 durch Krebs in Deutschland verloren. Bezogen auf alle

verlorenen Lebensjahre entfallen 44.9 % bei Frauen und 28.6 % bei Männern auf eine Krebserkrankung. Damit sind Krebserkrankungen für die meisten verlorenen Lebensjahre verantwortlich, noch vor Herz-/Kreislauferkrankungen. Allerdings ist zwischen 1998 und 2013 die Anzahl der verlorenen Lebensjahre um 14.3 % bei Frauen und 18.7 % bei Männern gesunken. Innerhalb Europas hat Deutschland die höchste Überlebensrate. Ein weltweiter Vergleich der Überlebensraten zeigt, dass es deutliche Unterschiede zwischen hochentwickelten und weniger entwickelten Ländern gibt. So sind die Überlebenschancen mit einer Krebserkrankung in Europa, Nordamerika und Ozeanien deutlich höher als in Asien, Afrika und in Mittel- und Südamerika. Mit 6 750 722 Arbeitsunfähigkeitstagen und 106 173 -fällen bei Frauen sowie 4 209 081 Arbeitsunfähigkeitstagen und 91 819 -fällen bei Männern ist Krebs für 3.2 % bzw. 2.1 % aller Arbeitsunfähigkeitstagen im Jahre 2013 verantwortlich gewesen.^[3]

Krebs entsteht durch eine ungehemmte Proliferation verschiedener Zellarten im Körper, wodurch es zu über hundert verschiedenen Krebsarten kommen kann. Dass sich Zellen nicht ungehemmt teilen, wird durch sogenannte Supressorgene verhindert. Das Tumorsupressorgen TP53 z. B. regelt als Transkriptionsfaktor bei DNA-Schädigung die Expression von Genen, welche u. a. an der Apoptose beteiligt sind.^[5] Es wird auch "Wächter des Genoms" genannt.^[6] In Tumorzellen wurden multiple Mutationen auf diesem Gen gefunden, welche zu einem Funktionsverlust führen.^[7] Diese Mutationen werden häufig durch Punktmutationen ausgelöst. Dabei werden einzelne Basen aus dem DNA-Strang entweder ausgetauscht, gelöscht (Deletion) oder eingefügt (Insertion).^[8] Die Weltgesundheitsorganisation (WHO) schätzt, dass Lebensfaktoren wie Tabak- und Alkoholkonsum, ungesunde Ernährung oder Bewegungsmangel weltweit für etwa $\frac{1}{3}$ aller Krebserkrankungen verantwortlich sind. Chronische Infektionen wie Humane Papillomviren (HPV) oder Hepatitis B (HBV) und - C (HCV), Belastungen mit krebserregenden Stoffen in der Umwelt oder am Arbeitsplatz sowie Strahlung sind weitere beeinflussbare Risikofaktoren.^[3]

Tabak ist mit Abstand der häufigste Grund für Krebserkrankungen. Jedes Jahr sterben annähernd 6 Mio. Menschen an Krebs oder anderen durch Tabak hervorgerufenen Krankheiten. Tabakrauch enthält mehr als 7000 chemische Substanzen, welche als krebserregend oder als toxisch bekannt sind. Diese wirken durch DNA-Bindung, -Mutationen, Entzündungen, oxidativen Stress und epigenetischen Veränderungen zur Bildung von Krebs.^[8] Bei den chemischen Substanzen handelt es sich unter anderem um Benzo[*a*]pyren, Nitrosamine von Nikotin und seinen Metaboliten, Benzol, Formaldehyd, Kohlenstoffmonoxid, Cyanide, Acrolin und Polonium.^[9] Selbst rauchfreier Tabak wie Kau- und Schnupftabak enthält mehr als 3000 chemische Substanzen, wovon

mindestens 28 als karzinogen gelten. Enthalten sind z. B. flüchtige *N*-Nitrosamine, *N*-Nitrosaminsäuren, Formaldehyd und Metalle wie Cadmium, Blei, Arsen, Nickel, Chrom, und radioaktive Metalle.^[8]

Im Jahre 2010 starben nach Angaben der WHO weltweit 337 400 Menschen durch den Konsum von Alkohol.^[8] Schon 1910 wurde eine Verbindung zwischen dem Alkoholkonsum und Speiseröhrenkrebs vermutet.^[10] Es bestehen Synergieeffekte zwischen Alkohol und Tabak, so z. B. bei Mundhöhlen-, Speiseröhren-, Kehlkopf- oder Rachenkrebs. Starke Trinker und Raucher haben damit ein sehr hohes Krebsrisiko. Alkoholische Getränke enthalten eine Vielzahl an karzinogenen Stoffen wie z. B. Ethanol, Acetaldehyd, Acrylamide, Aflatoxine, Arsen, Benzol, Formaldehyd oder 4-Methylimidazol. Chemische Risikoanalysen ergaben, dass Ethanol das wichtigste Karzinogen in diesen Getränken ist.^[11] Das Risiko, an Krebs zu erkranken, ist bei ehemaligen Trinkern weit höher als bei Menschen, welche Zeit ihres Lebens keinen Alkohol getrunken haben. Der schwere Alkoholkonsum von mehr als 30 g reinen Alkohols pro Tag hat in einer Metaanalyse gezeigt, dass das Risiko, an Bauchspeicheldrüsenkrebs zu erkranken, stark erhöht ist.^[8] Allerdings gibt es auch Beweise, dass mit zunehmender Zeit seit Aufhören des Trinkens, das Risiko an Kopf- und Nackenkrebs zu erkranken abnimmt.^[12]

Als weitere starke Risikofaktoren für spezifischen Krebsarten sind Infektionen mit Viren, Bakterien und Makrophagen identifiziert worden. So konnten 2008 etwa 16 % aller Krebsfälle Infektionen zugeschrieben werden.^[8] *Doll und Peto* schätzten 1981 das verschiedene Infektionen eine Ursache für Krebs sein könnten, jedoch konnte nur HBV mit Leberkrebs und das Eppstein-Barr-Virus mit dem Burkitt-Lymphom in Verbindung gebracht werden.^[13] Als weitere Krebsauslöser konnten 30 Jahre später elf Infektionskrankheiten bestätigt werden. Dazu gehören u. a. *Helicobacter pylori*, HCV, HPV und *Schistosoma haematobium*.^[14] Durch Immunsuppression kann eine HIV-Infektion das Risiko, an infektionsbedingten Krebs zu erkranken, enorm erhöhen, besonders an Kaposi sarcoma und Lymphome.^[14] Die Verbindung von Infektionskrankheiten mit Krebs ist fast immer hoch, das relative Risiko, durch Infektionen an Krebs zu erkranken, liegt bei über zehn.^[15] Für 1.9 Mio. Krebsfälle weltweit sind *Helicobacter pylori*, HBV, HCV und HPV verantwortlich, hauptsächlich für Magen-, Leber- und Gebärmutterhalskrebs.

Berufsbedingte Krebserkrankungen sind schon seit dem späten 18. Jahrhunderts bekannt. So wurden besonders häufig bei Schornsteinfegern, Steinkohlenteer- und Paraffinarbeitern und Spinnern in der Textilindustrie bis ins frühe 20. Jahrhundert Hodenkrebs festgestellt. Lungenkrebs trat häufig bei Erzarbeitern und Blasenkrebs bei Arbeitern, welche Farbstoffe aus Steinkohlenteer gewinnen, auf. Seit der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts traten weitere unerwartete berufsbedingte Krebserkrankungen auf, so z. B.

1. Einleitung

eine hohe Anzahl von Atemwegskarzinomen in Beschäftigungsfeldern wie der Nickelherstellung, der Verkokung von Kohle oder in Chromhütten.^[8] Tabelle 1.1 zeigt eine nicht vollständige Übersicht über berufsbedingte Krebserkrankungen und deren Auslöser.

Tabelle 1.1.: Nicht vollständige Übersicht über Industrien und berufsbedingte Krebserkrankungen und deren Auslöser. Tabelle modifiziert entnommen aus dem World Cancer Report 2014.^[8]

Wirkstoff, Beruf oder Industrie	Krebs/Krebsart	Industriezweig oder Verwendung
Chemischer oder physikalischer Auslöser		
4-Aminobiphenyl	Blase	Chemie
Arsen und arsenhaltige anorg. Komponenten	Lunge, Haut, Blase	Kautschuk
Asbest (alle Arten)	Kehlkopf, Lunge, Mesotheliom, Eierstock, Leukämie	Glas, Metall, Pestizide
Benzo[<i>a</i>]pyren	Lunge, Haut (vermutet)	u. a. Kohleverflüssigung und -vergasung, Aluminiumherstellung
Beryllium und berylliumhaltige Komponenten	Lunge	Luftfahrt, Metalle
Cadmium und cadmiumhaltige Komponenten	Lunge	Pigmente, Batterien
Chrom(VI)komponenten	Lunge	Pigmente, Metallgalvanisierung
Ionisierende Strahlung (mit ²²² Rn und Zerfallsprodukte)	u. a. Leukämie, Dickdarm, Niere, Haut, Hirn, Blase, Lunge, Knochen, Rektum, Speicheldrüse, Speiseröhre	Radiologie, Untertagebergbau, Nuklearindustrie
Lederstaub	Nasenhöhle	Schuhherstellung und -reparatur
Silikatstaub, kristallin, in Form von Quarz oder Cristobalit	Lunge	Baustoffindustrie, Bergbau
Sonnenstrahlung	Haut	Außenarbeiten
Tabakrauch, passiv Rauchen	Lunge	Bars, Restaurants, Büros
Vinylchlorid	Leber	Kunststoffe
Beruf oder Industrie, ohne Spezifizierung der Karzinogens		
Aluminiumproduktion	Lunge, Blase	–
Auraminherstellung	Blase	–
Hämatitbergbau (unterirdisch)	Lunge	–
Maler	Blase, Lunge, Mesotheliom	–
Kautschukherstellung	Magen, Lunge, Blase, Leukämie	–

Ein weiteres Risiko für erhöhtes Krebsrisiko ist ionisierende Strahlung. Die größten Quellen ionisierender Strahlung sind natürlichen Ursprungs. Eine dieser Quellen ist das radioaktive Edelgas ²²²Rn, welches besonders im Gebirge, in Gestein und in Baumaterialien vorkommt. Es kann sich vor allem in Kellern von Häusern ansammeln, welche im Gebirge gebaut wurden und u. a. Lungenkrebs auslösen. Eine Andere ist die kosmische

Strahlung, welche aus hochgeladenen Teilchen besteht und u. a. von der Sonne kommt. Diese Teilchen reagieren allerdings mit den Gasteilchen in der Atmosphäre, so dass nur ein geringer Teil die Erdoberfläche erreicht. Die UV-Strahlung ist eine weitere natürliche Quelle für ionisierende Strahlung. Hierbei handelt es sich nicht um geladene Teilchen, sondern um elektromagnetische Strahlung. Die Sonne ist auch hier die Hauptquelle, eine künstliche Quelle sind u. a. Bräunungslampen. Es gibt drei Kategorien von UV-Strahlen: UVA-Strahlung mit einer Wellenlänge von 315 - 400 nm, UVB-Strahlung mit einer Wellenlänge von 280 - 315 nm und UVC-Strahlung, dessen Wellenlänge zwischen 100 und 280 nm liegt. Eine intakte Ozonschicht absorbiert nahezu die gesamte UVC- und bis zu 90 % der UVB-Strahlung. Die UVA-Strahlung wird kaum absorbiert, so dass ungefähr 95 % der an der Oberfläche ankommenden UV-Strahlung UVA ist. Die UV-Strahlung kann zu Hautkrebs führen. Die größten künstlichen Quelle stammen aus der Medizin, so werden Menschen besonders beim Röntgen γ -Strahlung ausgesetzt. Noch höhere Dosen entstehen durch die Computertomographie.^[8] Eine weitere künstliche Quelle sind radioaktive Teilchen wie ^{131}I und ^{137}Cs aus Unfällen oder dem Ablassen von radioaktiven Gasen und Abwasser aus Kernkraftwerken oder ^{239}Pu und ^{235}U aus Kernwaffentests. Die Aussetzung von ^{131}I im Kindesalter steht in Verbindung zum ansteigenden Risiko von Schilddrüsenkrebs.^[16]

1.2. PARP

Poly(ADP-Ribose)-Polymerase-1 (PARP-1) ist ein im Zellkern vorkommendes, an die DNA bindendes Enzym, welches durch Schäden an der DNA aktiviert wird. Es gibt beim Menschen insgesamt 17 PARP Enzyme, weshalb man auch von der PARP-Familie spricht.^[17] PARP-1 wurde als erstes Enzym aus dieser Familie gefunden und ist auch das am besten untersuchte.^[18] Entdeckt wurde es bereits in den frühen 1960er Jahren von Chambon.^[19,20] Durch die Bindung von PARP-1 werden DNA-Schäden signalisiert und Reparatur-Mechanismen aktiviert. Bei zu großen Schäden an der DNA kommt es zu einer Überaktivierung von PARP-1 und die Zelle leitet die Apoptose, den programmierten Zelltod, ein. Durch diesen Umstand ist dieses Enzym interessant im Hinblick auf die Entwicklung von Zytostatika für die Krebstherapie, auch deshalb ist PARP seit über 50 Jahren im Fokus der Forschung.

PARP-1 besteht aus 1014 Aminosäuren, hat eine Masse von 113kDa^[22] und teilt sich in drei Hauptbereiche ein (Abbildung 1.1 A). In die *N*-terminale DNA-binding domain (DBD), welche die beiden Zink-Finger-Systeme F1 und F2 beinhaltet (Abbildung 1.1 B), in die automodification domain (AMD) und in die C-terminale Region mit dem ka-

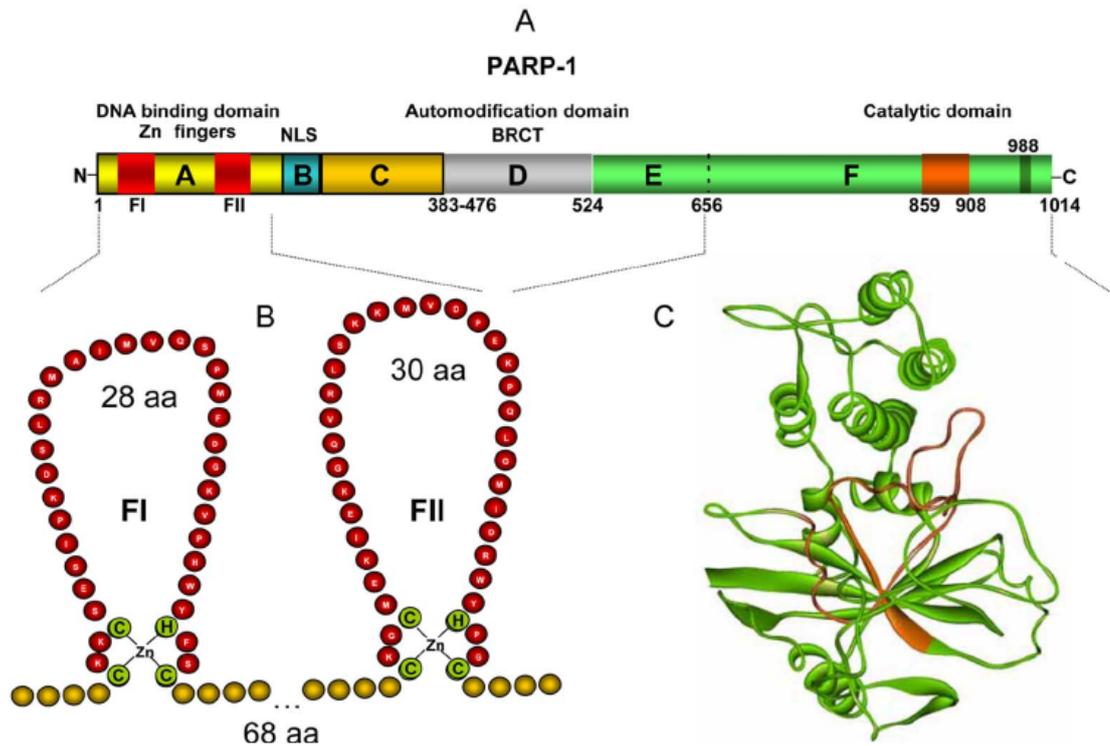


Abbildung 1.1.: Aufbau des PARP-1 Enzyms. PARP-1 hat drei Hauptbereiche (A): Die NH₂-terminale DNA-binding domain (DBD), die automodification domain (AMD) und die C-terminale catalytic domain (catPARP). Die DBD enthält die beiden Zink-Finger (B), welche für die Bindung an die DNA und für Interaktionen zwischen Proteinen zuständig ist. (C) zeigt das Bändermodell der catalytic domain von PARP-1 zwischen den Aminosäuren 565 und 1014. Grafik entnommen aus Pérez *et al.*^[21]

talytischen Zentrum (catalytic domain, catPARP, Abbildung 1.1 C). Die DBD fungiert dabei als Sensor für Schäden an der DNA.^[21] Die Inhibierung dieses Enzyms wird dabei auf zwei Wegen erreicht:

Organische PARP-1-Inhibitoren

Die erste Möglichkeit der Inhibierung ist mit organischen Verbindungen, sie zielt auf das Molekül Nicotinamid ab, da PARP-1 nach Aktivierung NAD⁺ in ADP-Ribose und Nicotinamid spaltet (Abbildung 1.2).

Die ADP-Ribose Einheiten werden im Anschluß schnell zum größten Teil selbst in PARP-1 (automodification) und in kleinen Teilen an intrazellulären DNA-Bindungsproteinen wie z.B. Histone und DNA Reparatur-Effektoren (heteromodification) polymerisiert. Durch die Polymerisierung innerhalb von PARP-1 wird die Affinität des Enzyms für

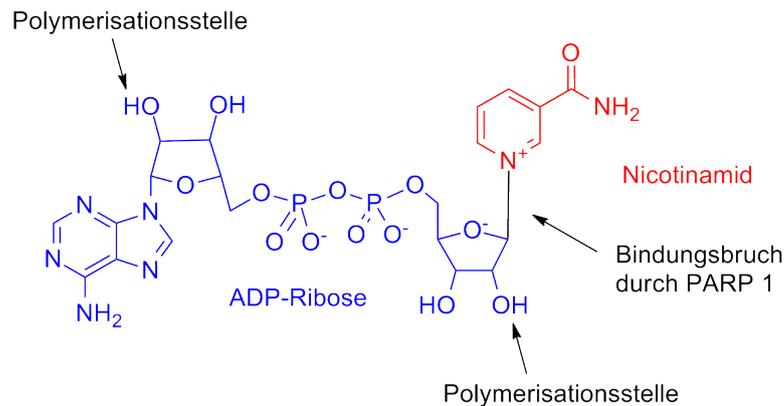


Abbildung 1.2.: Struktur von NAD⁺ mit der Bindung, welche durch PARP-1 gespalten wird. Durch die Spaltung wird Nicotinamid und das ADP-Ribose Monomer freigesetzt. Letzteres kann dann an den Polymerisationsstellen polymersiert werden. Grafik modifiziert nach Curtin.^[18]

DNA-Schäden reduziert, dadurch kann es leichter dissoziieren und somit Reparatur-enzymen den Zugang zu den DNA-Schäden ermöglichen. Zeitgleich zur Synthese der Poly(ADP-ribose) beginnt der Abbau dieser durch die Enzyme Poly(ADP-ribose)glykohydrolase (PARG) und ADP-Ribosyllyase. Die einzelnen ADP-Ribose Einheiten werden dann wieder mit Nicotinamid zu NAD⁺ umgesetzt. Die Umsetzung von ADP-Ribose mit Nicotinamid ist sehr energieaufwendig, für die Synthese von 1 Mol NAD⁺ werden 2 Mol ATP benötigt. Die Überaktivierung von PARP1 durch nicht reparierbare DNA-Schäden führt dadurch zu einem Abbau von NAD⁺ und ATP innerhalb der Zelle. Allerdings leitet die Zelle bei unreparierbaren DNA-Schäden die Apoptose ein, wofür wiederum viel Energie in Form ATP benötigt wird. Wenn durch einen Mangel an ATP die Apoptose verhindert wird kommt es jedoch zur Nekrose, dem pathologischen Zelltod, daher ist hier die Inhibierung von PARP-1 essentiell (Abbildung 1.3).^[21]

Durch die Inhibierung von PARP-1 könnte die apoptotische Wirkung von DNA-schädigenden Wirkstoffen, in Kombination mit Inhibitoren, bei resistenten Tumorzellen verbessert werden. PARP-1-Inhibitoren sind sehr nützlich, um die biologischen Funktionen des PARP-1 Enzyms zu untersuchen, und könnten auch Anwendung als Therapeutikum gegen andere Krankheiten als Krebs finden. In Konzentrationen, in welchen sie eine inhibierende Wirkung haben, sind PARP-1-Inhibitoren selber nicht zytotoxisch. Die meisten dieser Inhibitoren sind so gewählt, dass sie die Substrat-Enzym-Wechselwirkung von NAD⁺ und PARP-1 nachahmen. Sie wirken als konkurrierende Inhibitoren und blockieren die Bindung von NAD⁺ an das katalytische Zentrum des Enzyms.^[21] Es hat sich herausgestellt, dass für einen PARP-1-Inhibitor bestimmte struktu-

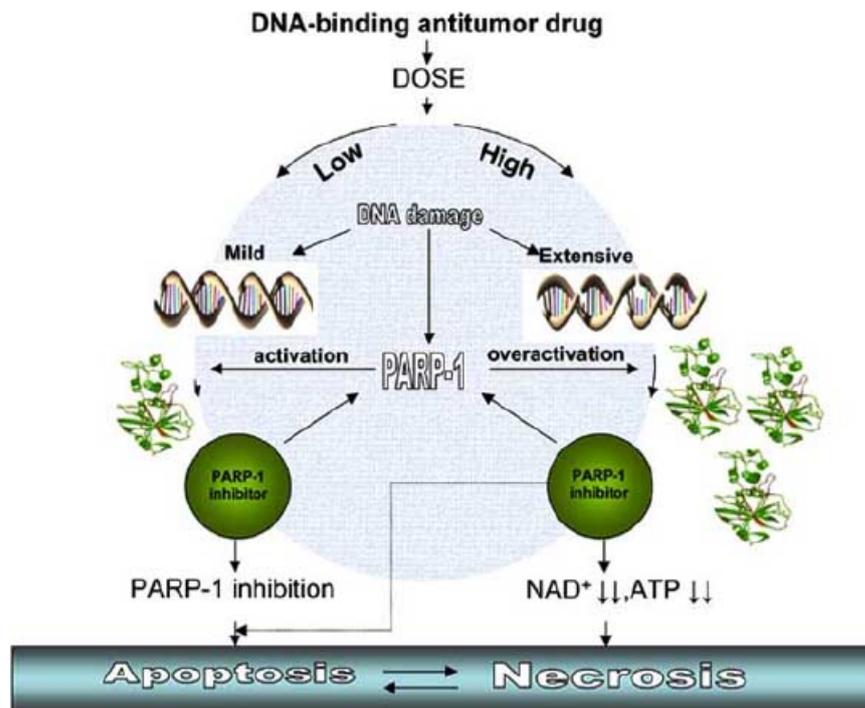


Abbildung 1.3.: Apoptose und Nekrose von Krebszellen durch pharmakologische Inhibition von PARP-1. Grafik entnommen aus Pérez et al.^[21]

relle Anforderungen erfüllt sein müssen. Ein elektronenreiches aromatisches Ringsystem mit einer Carbonsäureamid-Gruppe mit mindestens einem Wasserstoffatom am Stickstoffatom, einer nicht spaltbaren Bindung in Position 3 relativ zur Carbonsäureamid-Gruppe und die Carbonsäureamid-Gruppe sollte frei drehbar sein, damit der Sauerstoff als Wasserstoff-Brückenbindungs-Akzeptor und der Wasserstoff am Stickstoffatom als Wasserstoff-Brückenbindungs-Donor mit PARP-1 fungieren kann^[23] (Abbildung 1.4).

Als Grundgerüst für die Inhibitoren wird eine Nicotinamid-Kernstruktur verwendet, welche dann derivatisiert wird (Abbildung 1.5). Die Bindung an die DNA erfolgt über den Carbonyl-Sauerstoff und das Wasserstoffatom der Amid-Gruppe.

Nicotinamid (1) selber und das strukturell ähnliche 3-Aminobenzamid (3-AB) (2) sind PARP-1-Inhibitoren, die diesem Gerüst ähneln, und gehören zu den Inhibitoren der ersten Generation. Wirkungsvollere Inhibitoren sind z.B. 1,5-Dihydroisoquinolin (3), 2-Methylquinazolin-4-[3H]-on (4) und 4-Amino-1,8-naphthalimid (5). Die freie Drehbarkeit der Amid-Gruppe ist bei diesen Inhibitoren durch die Fixierung im Ring aufgehoben, die Amid-Gruppe wird dadurch in eine *cis*-Konfiguration gezwungen^[21] (Abbildung 1.6). Erst durch diese Orientierung der Carboxamid-Gruppe kann der Inhibitor

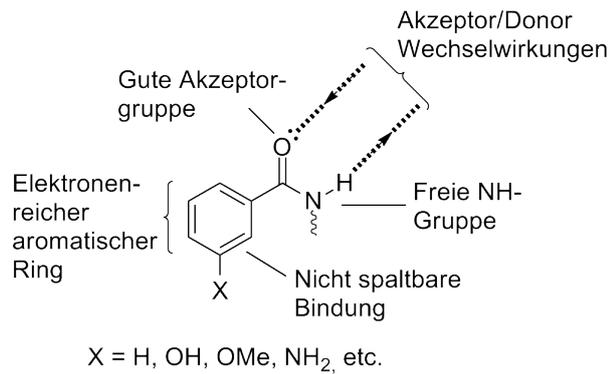


Abbildung 1.4.: Strukturelle Ansprüche für potentielle organische PARP-1-Inhibitoren. Grafik modifiziert nach Curtin.^[18]

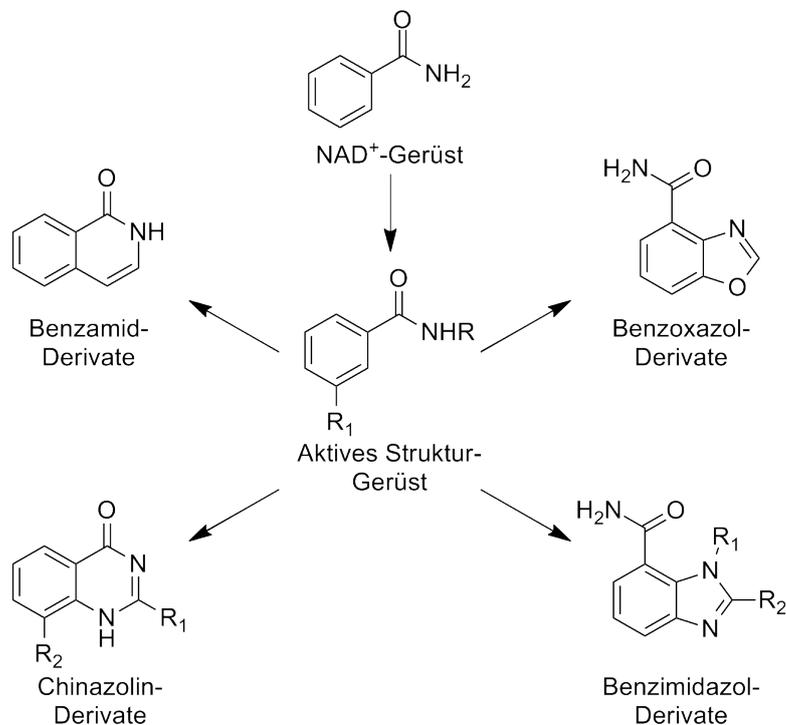


Abbildung 1.5.: Von der Nicotinamid-Grundstruktur aus abgeleitete aktive Strukturen der PARP-1-Inhibitoren. Grafik übernommen aus Sanghavi et. al.^[24]

drei Wasserstoffbrückenbindungen zwischen seinem Lactamring und Ser-904 sowie Gly-863 der PARP-1 NAD⁺ Bindungsstelle ausbilden.^[25] Diese Inhibitoren werden auch als Inhibitoren der zweiten Generation bezeichnet.

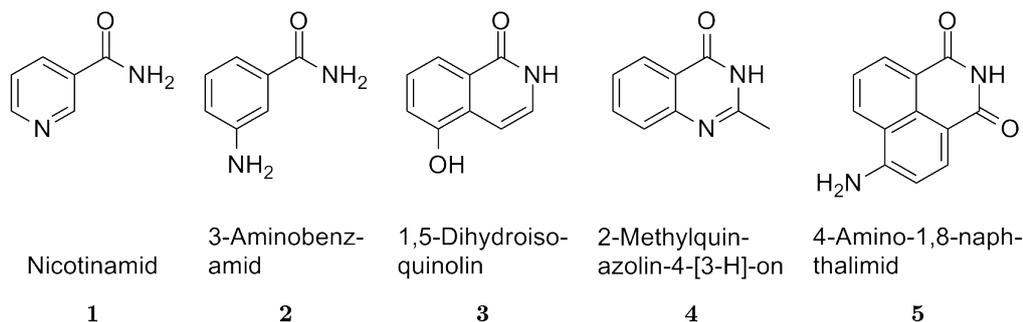


Abbildung 1.6.: Beispielhafte organische PARP-1-Inhibitoren.^[18,21]

Fünf PARP-1-Inhibitoren befinden sich momentan in der dritten Phase der klinischen Studien, darunter Olaparib, Niraparib und Veliparib, welche in Abbildung 1.7 abgebildet sind.^[24,26]

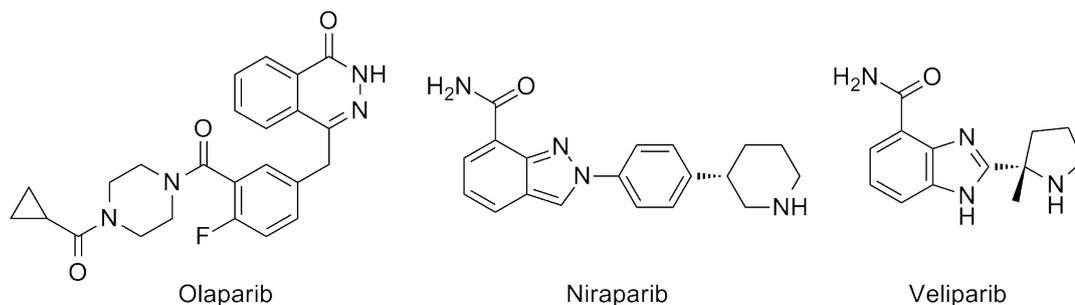


Abbildung 1.7.: Drei der sich momentan in klinischen Studien befindenden PARP-1-Inhibitoren.

Anorganische PARP-1-Inhibitoren

Die zweite Möglichkeit der PARP-1-Inhibition ist mit anorganischen Komplex-Verbindungen. Wie schon oben erwähnt fungiert die DBD mit den beiden Zinkfingern als Sensor für Schäden an der DNA. In diesen Systemen ist das Zn(II) tetraedisch jeweils an drei Cystein und ein Histidin gebunden (Abbildung 1.1 B), wodurch es zu der dreidimensionalen Faltung des Proteins kommt.^[27] Durch diese Faltung ist das Zn(II)-Ion essentiell für die Funktion des Zink-Finger-Systems, obwohl es selber nicht an der enzymatischen Wirkung teil nimmt. Interessant ist allerdings, dass die beiden Zink-Finger-Systeme im menschlichen PARP-1 nicht gleichwertig benötigt werden um DNA-Brüche zu erkennen und das Enzym zu aktivieren. Ein Schaden am F1-Zink-Finger führt zu einem vollständigen

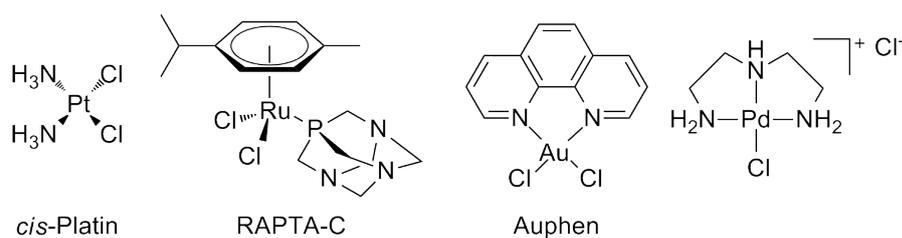


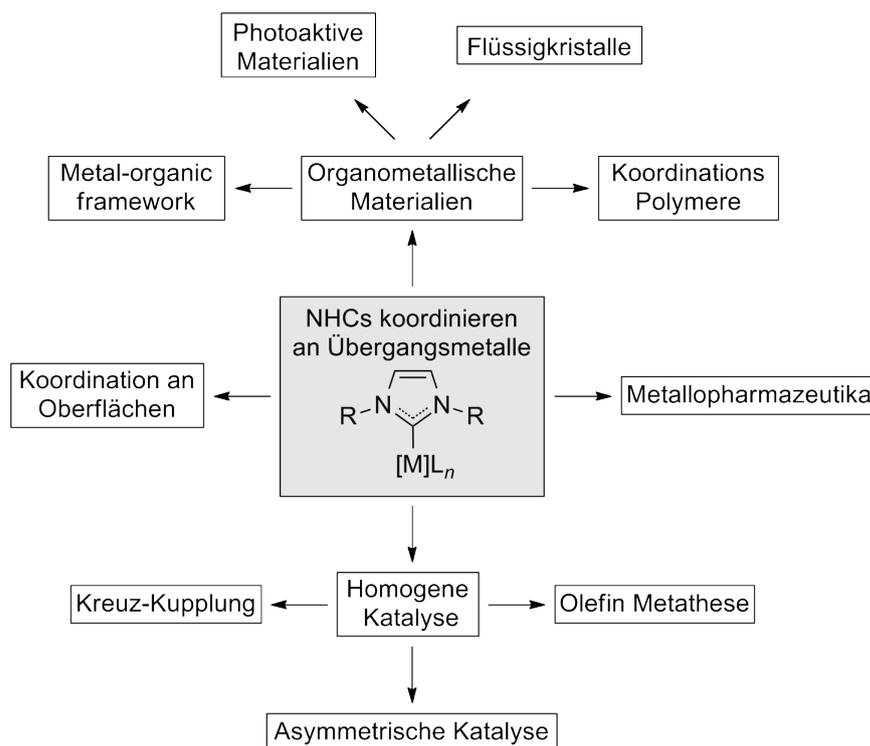
Abbildung 1.8.: Beispiele für metallorganische Verbindungen, welche PARP-1 inhibieren können.

digen Verlust der enzymatischen Fähigkeit, unabhängig von der Art des DNA-Bruches, während ein Schaden am F2-Zink-Finger nur die Aktivierung von PARP-1 durch Einzelstrangbüche an der DNA verhindert.^[21] Diese asymmetrische Funktionalität der Zink-Finger-Systeme hat zu einer Reihe von spezifischen PARP-1-Inhibitoren geführt.^[27] Durch das Einbringen von entsprechenden Metallen in die Zelle kann das Zink aus der Zink-Finger-Struktur verdrängt werden, wodurch die räumliche Struktur des Enzyms verändert wird und das Enzym seine Funktion nicht mehr ausführen kann.^[28–30] Als Metalle kommen dabei neben dem bekannten Platin z. B. auch Gold^[28], Ruthenium^[31] oder Palladium^[30] in Frage, welche als Organometallverbindungen in die Zelle eingebracht werden (Abbildung 1.8). Ein breite Übersicht über PARP-1 findet sich in mehreren Übersichtsartikeln.^[20,21,23,27]

1.3. N-heterocyclische Carbene (NHCs)

Als Schlüsselliganden für die Synthese von organometallischen Komplexen haben sich heutzutage N-heterocyclische Carbene (NHC) etabliert. Dabei reicht ihre Anwendung von asymmetrischer Synthese oder homogener Katalyse über Materialwissenschaften bis hin zu medizinischer Chemie (Schema 1.1).

Im Jahre 1835 stellte J. B. Dumas^[33] die ersten Überlegungen auf dem Gebiet der Carbene an. Er überlegte Methanol mit stark wasserziehenden Mitteln wie Schwefelsäure oder Phosphorpentoxid zu versetzen, um Methylen, welches er als das Dehydrat des Methanols betrachtete, zu erzeugen. Die erste Herstellung eines Carbens gelang A. Geuther im Jahre 1862. Geuther sah das Chloroform als ein Addukt von HCl an Dichlorcarben an. Dieses setzte er mit Kaliummethanolat um, um unter Eliminierung von HCl, freies Dichlorcarben zu erhalten (Schema 1.2). Aufgrund unzureichender Analysemethoden zu jener Zeit blieb ihm die Darstellung des Dichlorcarbena jedoch verborgen.^[34] J.U. Nef schrieb im Jahre 1895 „*Es wird nun meine nächste Aufgabe sein, das Methylen oder Derivate desselben, die stickstofffrei sind, darzustellen; für die Existenz solcher Substanzen sprechen schon eine*

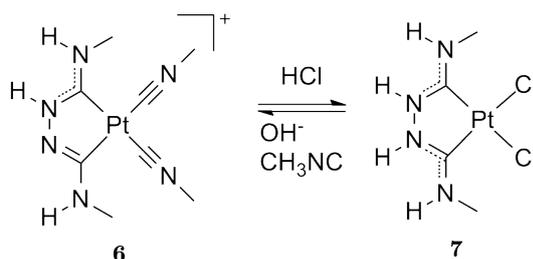


Schema 1.1: Hauptanwendungen von an Übergangsmetallen gebundenen NHCs. Schema modifiziert nach *Glorius et al.*^[32]



Schema 1.2: Herstellung von Dichlorcarben nach Geuther

ganze Reihe von Beobachtungen...“.^[35] Allerdings konnte er dieses Vorhaben nicht verwirklichen. Auf lange Zeit scheiterten noch die Versuche der Synthesen stabiler Carbene oder die Isolierung von reaktiven Spezies, allerdings werden Komplexe mit Carbenliganden schon seit einigen Jahrzehnten erfolgreich synthetisiert. 1925 synthetisierte Tschugajeff, unbewusst, den ersten Komplex mit einem Heteroatom-stabilisiertem Carbenliganden. Tschugajeff stellte das „rote Salz“ (**6**) her, welches sich durch Behandlung mit HCl reversibel in das „gelbe Salz“ (**7**) umwandelt (Schema 1.3).^[36] Der Nachweis für die Bildung von Carben-Komplexen in **6** und **7** wurde erst 1970 durch die Bestimmung der Molekülstrukturen erbracht. Fischer synthetisierte und charakterisierte in den 1960er Jahren einen Metall-Carben-Komplex, indem er Wolframhexacarbonyl einem nukleophilen Angriff von Phenyllithium und einer anschließenden *O*-Alkylierung unterzog.^[37] Die ersten Versuche, *N*-heterocyclische Carbene zu synthetisieren, vollzog Wanzlick schon 1960. Er



Schema 1.3: Tschugajeff's roter (**6**) und gelber Komplex (**7**).

wollte sie durch α -Eliminierung aus Chloroform gewinnen. Dabei müsste, so postulierte er, das freie Carben mit seinem Dimer im Gleichgewicht stehen. Durch Kreuz-Metathese-Experimente mit unterschiedlichen N,N' -substituierten Entetraminen konnte dieses aber nicht bestätigt werden. Die erste Stabilisierung eines N-heterocyclischen Carben-Metall-Komplexes gelangen Wanzlick^[38] und Öfele^[39] 1968 unabhängig von einander. Wanzlick setzte dazu ein Imidazoliumsalz mit Quecksilber(II)-acetat um; durch Erhitzen von Dimethylimidazoliumhydridopentacarbonylchromat erhielt Öfele einen Carben-Komplex. Schrock beschrieb den ersten Metall-Alkyliden-Komplex 1974 durch die Reaktion von Tris(neopentyl)-tantaldichlorid mit Neopentyllithium, wobei das Metall in einer hohen Oxidationsstufe vorlag.^[40] In den 1980er Jahren stellten Bertrand *et al.* dann das erste freie und stabile acyclische Phosphincarben als rotes Öl durch Thermolyse des entsprechenden α -Diazophosphins her.^[41] Das erste freie und stabile N -heterocyclische Carben wurde 1991 von Arduengo hergestellt. Er setzte dazu 1,3-Diadamantylimidazoliumchlorid in THF bei Raumtemperatur mit Natriumhydrid oder Kalium-*tert*-Butoxid um, dabei konnte er das N,N' -Diadamantylimidazol-2-yliden als farblose Kristalle isolieren. Er synthetisierte eine Reihe von diesen Carbenen, welche auch als „lagerstabile Carbene“ bezeichnet werden. Arduengo konnte so zeigen, dass persistente Carbene nicht nur Laborkuriositäten waren.^[42]

In den letzten 25 Jahren setzte ein wahrer Sturm auf die Erforschung von N -heterocyclischen Carbenen und ihren Metallkomplexen ein. Durch Ähnlichkeit der Ligandeneigenschaften in der Metallkomplex-Synthese zu elektronenreichen Organophosphanen PR_3 sind sie in den Fokus der Koordinationschemie gerückt.^[43] Hinsichtlich der Ergebnisse konnten einige bekannte Katalysatoren durch den Austausch der Phosphanliganden gegen NHC-Liganden verbessert werden. Durch die einfachere und weiter gehende Variation ihrer Struktur haben N -heterocyclische Carbene einen Vorzug gegenüber Phosphanliganden, weshalb die Katalysatoren leichter optimiert werden können.^[44] Seit einigen Jahren haben Carben-Komplexe auch Einzug in die medizinische Chemie gehal-

ten und sind dabei auch als potentielle Anti-Krebs Verbindungen untersucht worden. So wurden verschiedene Carbene mit unterschiedlichen Metallen wie z.B. Kupfer, Silber, Gold und Ruthenium hergestellt und untersucht.^[45–49] Über NHCs und deren unterschiedliche Anwendungsbereiche sind seitdem eine ganze Reihe von Übersichtsartikeln erschienen.^[32,43,50–61]

Neutrale Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs, in denen das Kohlenstoffatom nur über sechs Valenzelektronen verfügt, werden als Carbene bezeichnet. Carben-Kohlenstoffatome in Carbenen, welche sp -hybridisiert sind, führen zu einer linearen Form, in der es weiterhin zwei entartete, nicht bindende p -Orbitale (p_x, p_y) aufweist. Im Gegensatz zur gewinkelten Form stellt die lineare ein Extremfall dar. Die gewinkelte Form liegt dagegen in den meisten Carbenen vor. Das Kohlenstoffatom ist hier sp^2 -hybridisiert und deswegen nicht mehr linear umgeben. Beim Übergang vom sp - zum sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom ändert eines der p -Orbitale seine energetische Lage praktisch nicht, dieses wird normalerweise als p_π bezeichnet. Das andere ändert dagegen seine Lage bei der Bildung des neu gebildeten sp^2 -Hybridorbital und erhält partiellen s -Charakter. Dadurch erfährt es zum ehemals vorhanden p -Orbital eine Stabilisierung. Dieses Orbital wird normalerweise als σ -Orbital bezeichnet.

Es können vier verschiedene elektronische Zustände vorliegen (Abbildung 1.9). Die nicht bindenden Elektronen am sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom können die beiden leeren Orbitale besetzen. Wenn diese die beiden freien Orbitale mit parallelem Spin besetzen, führt dies zu einem Triplettzustand ($\sigma^1 p_\pi^1, {}^3B_1$). Alternativ können die Elektronen das σ -Orbital mit antiparallelem Spin besetzen, was zu einem Singulett-Grundzustand führt ($\sigma^2 p_\pi^0, {}^1A_1$). Prinzipiell sind noch weitere Singulettzustände möglich. Ein weniger stabiler, da energetisch höher liegend, ($\sigma^0 p_\pi^2, {}^1A_1$) und ein angeregter mit antiparalleler Besetzung der p_π - und σ -Orbitale ($\sigma^1 p_\pi^1, {}^1B_1$).

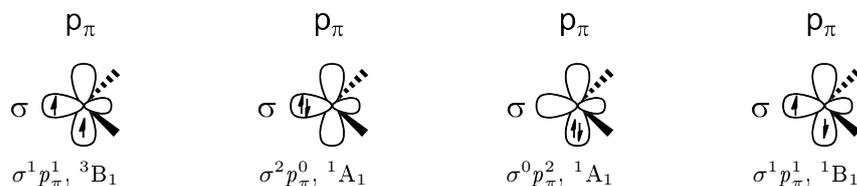


Abbildung 1.9.: Mögliche elektronische Energiezustände des Carbenkohlenstoffes.

Allerdings spielen beide Zustände für weitere Betrachtungen keine Rolle. Die Eigenschaften und die Reaktivität der Carbene werden durch die Multiplizität des Grundzustandes

bestimmt. Singulettcarbene haben ein gefülltes σ - und ein leeres p_π -Orbital und sollten daher ambiphile Eigenschaften haben, während Triplettcarbene zwei ungepaarte Elektronen haben.^[55] Der Grundzustand ist abhängig vom Energieunterschied zwischen dem σ - und dem p_π -Orbital. Berechnungen haben gezeigt, dass eine Energiedifferenz von etwa 2 eV für den Singulett-Grundzustand (1A_1) nötig sind, während es für den Triplett-Grundzustand (3B_1) weniger als 1.5 eV sind.^[62] Die Multiplizität wird bestimmt durch sterische und elektronische Effekte der Substituenten am Carben-Kohlenstoffatom. Durch σ -elektronenziehende, also elektronegative, Substituenten (-COR, -CN, CF₃, -BR₂, ...) wird der Singulett-Grundzustand stabilisiert.^[63] Das nichtbindende σ -Orbital wird durch den negativen induktiven Effekt energetisch abgesenkt, während die Lage des p_π -Orbitals unverändert bleibt. Der Triplett-Grundzustand wird umgekehrt durch σ -elektronenschiebende Substituenten (-F, -Cl, -NR₂, -PR₂, -OR, ...) stabilisiert, da diese den Energieabstand zwischen dem σ - und dem p_π -Orbital verringern.^[50]

In der Regel sind Carbene kurzlebige und reaktive Spezies. Isolierbare und bei Raumtemperatur beständige Verbindungen finden sich nur unter den N- und P-substituierten Carbenen. Die N-heterocyclische Carbene sind die wichtigsten Vertreter dieser Carbene. Bei diesen wird das Carbenzentrum von mindestens einem Stickstoffatom in direkter Nachbarschaft stabilisiert. Durch die gute Zugänglichkeit von Imidazol-2-ylidenen (**8**) und Dihydroimidazol-2-yliden (**9**) sind diese die häufigsten heterocyclischen Verbindungen (Abbildung 1.10), die als Carbenliganden eingesetzt werden.^[44] Über die Auswirkungen der elektronischen Konfiguration und der Substituenten um das Carbenzentrum sind bis heute viele theoretische Beschreibungen veröffentlicht.^[32,64-67]

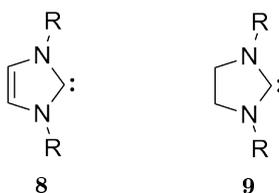
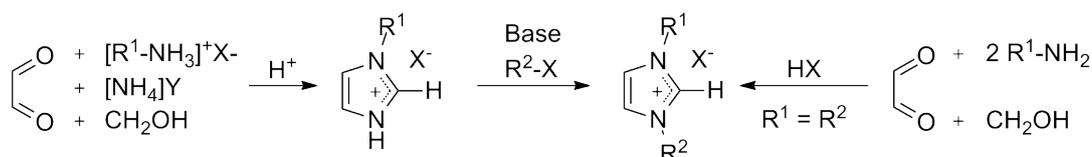


Abbildung 1.10.: Ungesättigte (**8**) und gesättigte (**9**) N-heterocyclische Carbene.

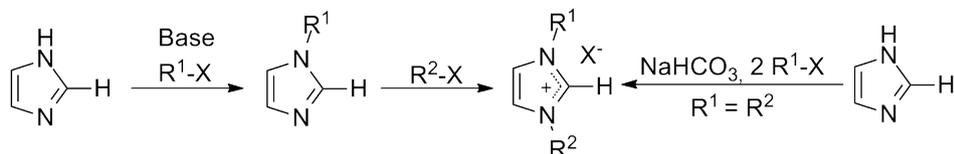
Ausgehend von den einfach zugänglichen Imidazoliumsalzen können die freien Imidazol-2-ylidene hergestellt werden, welche dann durch Deprotonierung zu Metall-Komplexen umgesetzt werden können. Die Imidazoliumsalze können auf verschiedene Wege hergestellt werden. Zum einen können die Imidazoliumsalze durch Mehrkomponentenreaktionen aufgebaut werden, zum anderen durch nukleophile Substitution an den Stickstoffatomen des Imidazols.

Bei der Mehrkomponenten-Methode werden primäre Amine unter sauren Bedingungen mit Glyoxal und Formaldehyd umgesetzt. Die Reaktion kann als Eintopfsynthese durchgeführt werden, allerdings kann das entstehende Diimin auch isoliert werden, wodurch ungewöhnliche Substituenten eingeführt werden können.^[68] Für unsymmetrische substituierte Imidazoliumverbindungen wird erst ein Äquivalent eines primären Alkylammoniumsalzes mit einem Äquivalent Ammoniumsalz umgesetzt. Das so entstandene monosubstituierte Imidazoliumsalz wird dann durch Deprotonierung und Zugabe eines zweiten Alkylhalogenids zum unsymmetrisch substituierten Imidazoliumsalz (Schema 1.4).



Schema 1.4: *N*-heterocyclische Carbene durch Mehrkomponenten-Synthese.

Bei der nukleophilen Substitution wird zuerst das Imidazol deprotoniert, und anschließend wird der erste Substituent durch Zugabe eines Alkylhalogenids eingeführt. Der nächste Substituent wird entweder durch Zugabe des gleichen Alkylhalogenids oder eines unterschiedlichen eingeführt. Symmetrische und unsymmetrische substituierte Imidazoliumverbindungen können auf diesem Wege hergestellt werden (Schema 1.5). Allerdings können auf diesem Wege im Wesentlichen nur primäre Alkylgruppen eingeführt werden, wobei auch die Synthese mit Arylgruppen beschrieben wurde.^[69]



Schema 1.5: Synthese von *N*-heterocyclischen Carbenen durch nukleophile Substitution.

Über die verschiedenen Synthesewege, auch kompliziertere, und die vielfältigen Möglichkeiten der Anwendungen der Carbene sind in den letzten Jahren mehrere Übersichtsartikel erschienen.^[32,50,55,56,59,70]

1.4. Metalle in der Krebstherapie

1.4.1. Gold-Komplexe

Schon seit der Antike ist Gold für seine medizinische Bedeutung bekannt. Die frühesten Berichte über die Verwendung von Gold für verschiedene medizinischen Verwendungen sind aus China um das Jahr 2500 v. Chr. überliefert.^[71,72] 1890 entdeckte Robert Koch die antibiotische Wirkung von Gold. Er beobachtete, dass *in vitro* eine Lösung von Gold-Cyanid schon bei einer Konzentration von 0.5 ppm das Wachstum des Tuberkulose Bazillus hemmt. 1979 wurde entdeckt, dass Auranofin, welches schon als Medikament gegen rheumatischer Arthritis verwendet wurde, eine cytostatische Wirkung hat.^[73] Auf Gold(I) basierende Medikamente zeigen bei ihren molekularen Wirkungsweisen, entgegen Cisplatin und anderen Antitumor-Medikamenten, keine Bindung an die DNA, weshalb sie als alternative Antitumor-Medikamente bei Tumoren in betracht kommen, wenn diese Resistenzen z. B. gegen Cisplatin entwickelt haben.^[74] 2004 veröffentlichten Berners-Price und ihre Mitarbeiter wegweisende Arbeiten zu Au(I)-NHC-Komplexen, woraufhin die Veröffentlichungen von Artikeln über NHC-Komplexe mit Ag, Au, Pt, Pd, Cu, Ru und Ir bis heute stark anstiegen.^[75] Die Untersuchung auf die Wirksamkeit bezog sich dabei sowohl auf Mono- als auch auf Dinukleare-Gold-Carben-Komplexe. Ebenso wurden auch Au(III)-Carben-Komplexe, aufgrund der chemischen Ähnlichkeit von Au(III) zu Pt(II), auf ihre Eigenschaften gegen Krebs untersucht.^[74] Die inhibierende Wirkung von Gold-Carben-Komplexen auf PARP-1 wurde ebenfalls erforscht.^[28,76] In den letzten Jahren sind eine Reihe von Artikeln und Übersichtsartikeln über Gold-Carbene als Antikrebswirkstoffe erschienen.^[75,77-82]

1.4.2. Ruthenium-*p*-Cymol-Komplexe

Auch auf Ruthenium basierende Mittel zeigen akzeptable biologische Eigenschaften für Chemotherapien und haben sich als vorteilhafte Begleit-Therapeutika zu etablierten Platinmedikamenten entwickelt.^[83] Sie zeigen *in vivo* gute Verträglichkeit und *in vitro* hohe Selektivität gegenüber Krebszellen im Vergleich zu gesunden Zellen.^[84]

1965 zeigten Rosenberg *et al.*, dass $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{OH})]\text{Cl}$ nicht giftig für Zellen ist.^[85] Die strukturelle Ähnlichkeit von Ru(III)-Komplexen mit Am(m)- und Chlorido-Liganden zu Cisplatin führte anschließend zu weiteren Studien mit Ruthenium. 1976 zeigte sich, dass das fadenförmige Wachstum von *E. coli* durch *fac*- $[\text{Ru}^{\text{III}}\text{Cl}_3(\text{NH}_3)_3]$ genau wie durch Cisplatin induziert werden kann.^[86] Clarke konnte erfolgreich die zytotoxische Wirkung von verschiedenen $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5(\text{Pur})]\text{Cl}_3$ -Komplexen (Pur=Purin) an Zellen

des menschlichen nasopharyngealen Karzinoms zeigen. Eine Inhibierung der DNA- sowie teilweise der Protein-Synthese konnten bei Konzentrationen von 0.1 mM beobachtet werden.^[87] Er demonstrierte, dass eine Wechselwirkung zwischen dem Metall und der DNA bestehen könnte. Dafür stellte er den monofunktionalen Komplex $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ her und setzte ihn mit Guanin, Cytidin und Adenosin um. Dabei wurde der Pentaaminruthenium(III)-Teil *in situ* erst reduziert und anschließend wieder re-oxidiert.^[88] Clarke stellte daher die Hypothese der „Aktivierung-durch-Reduktion“ auf. Erst durch diese wird das Ruthenium(III) biologisch aktiv und bindet an die DNA.^[87]

Die Hypothese war seit Mitte der 1990er Jahre ein bewährtes Konzept und folglich wurde versucht, Ruthenium(II)-Komplexe zu entwickeln, welche diesen Aktivierungsschritt nicht benötigen. Zwar wurden schon relativ früh Ru(II)-Komplexe mit biologischer Wirkung beschrieben,^[89,90] allerdings waren diese nicht sehr stabil. Die Stabilisierung wurde dann schließlich mit η^6 -Arenen erreicht. Als σ -, π -Donor/ π -Akzeptor zeigen sie ideale chemischen Eigenschaften.^[88] Der Komplex hat eine sogenannte „Halbsandwich-piano-stool“-Anordnung in der in *fac*-Position drei freie Koordinationsstellen sind, welche mit inerten und/oder stabilen Liganden besetzt werden können. Diese verzerrt-tetraedrische Anordnung ist meist wasserstabil und nicht notwendigerweise zytotoxisch.^[88] Die Aktivierung des Ruthenium(II)-Komplexes erfolgt nur durch den Austausch der Abgangsgruppe am Metallzentrum und nicht durch Reduktion. Diese Klasse der Antikrebsverbindungen sind die jüngste Generation von auf Ruthenium basierender Antikrebswirkstoffe. Seit Anfang der 2000er Jahre hat sich die Forschung in diesem Bereich intensiviert, besonders durch die Gruppen Dyson *et al.*^[91,92] und Sadler *et al.*^[93] Abbildung 1.11 zeigt eine zeitliche Entwicklung der Ruthenium-basierten Antikrebsverbindungen.

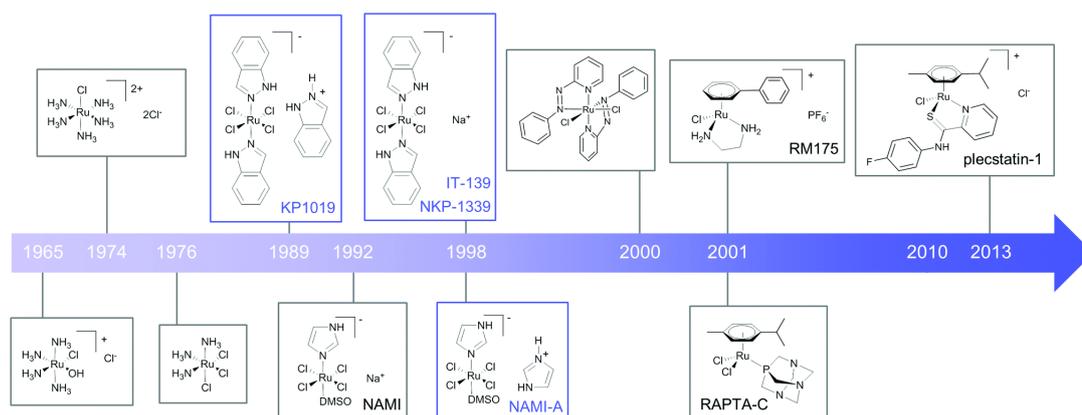


Abbildung 1.11.: Zeitlinie der Entdeckungen der Ruthenium-Hauptstrukturen. Die farblich hervorgehobenen Strukturen befinden sich in klinischen Studien. Grafik modifiziert entnommen nach Kepler *et al.*^[88]

Der Ruthenium(III)-Komplex NAMI-A hat es als erster Ruthenium-basierter Komplex überhaupt in die menschlichen, klinischen Testphasen geschafft. Er behauptete sich erfolgreich in Phase I der klinischen Studien, in Phase II zeigte er allerdings nur beschränkte Wirkung. Ein weiterer Ru(III)-Komplex ist z. B. (N)KP1339, welcher sich momentan in klinischen Studien befindet.^[94] Ein Ruthenium(II)-Komplex, der es in die klinische Testphase geschafft hat, ist TLD1433 (Abbildung 1.12). Es hat Phase I und IIa in klinischen Studien zur Behandlung von nicht-muskelinvasiven Harnblasenkarzinomen mit photodynamischer Therapie (PDT) erreicht.^[95] Weitere Ruthenium(II)-Komplexe mit potentieller Antitumorwirkung sind z. B. mit den Liganden PTA (RAPTA), 1,2-Diethyldiamin (RAED, RM175) oder bis-(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-methan (UNICAM-1). RAPTA-C zeigt z. B. in Kombination mit Erlotinib eine starke Antitumorwirkung,^[96] RAED-Verbindungen zeigen mögliche Cytotoxizität, da sie Addukte mit Guanin aus der DNA bilden können,^[97] UNICAM-1 reduziert das Wachstum von A17 dreifach negativem Brustkrebs signifikant.^[98] Den möglichen Wirkungsmechanismus gegen Krebs haben Studien gezeigt: Ruthenium(II)-Komplexe könnten direkte Bindungen mit der DNA eingehen und sie dabei schädigen.^[99,100] Es wird angenommen, dass in diesen Komplexen das elektronenarme Metallatom Bindungen zu den elektronenreichen DNA-Nukleophilen eingeht. Dabei können zwei Elektronen von zwei DNA-Nukleophilen an den bifunktionalen Organoruthenium-Komplex gebunden werden.^[101] In den letzten Jahren sind eine Vielzahl von Artikeln und Reviews über Organorutheniumverbindungen als Antitumormittel erschienen.^[83,84,88,94,102–106]

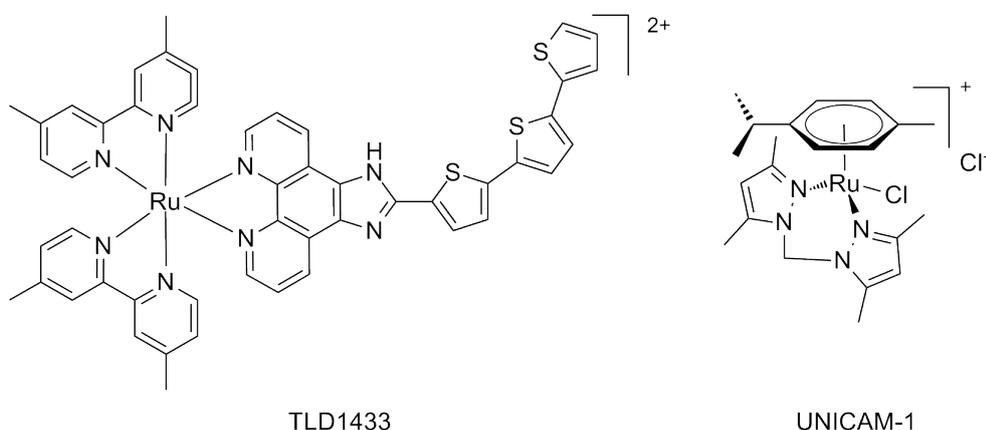


Abbildung 1.12.: Links: Struktur des ersten Ruthenium(II)-Komplexes TLD1433 ($[\text{Ru}(\text{dmb})_2(\text{IP-TT})]^{2+}$), der die klinische Testphase erreicht hat. Rechts: Struktur von UNICAM-1 ($[\text{Ru}(p\text{-Cymol})(\text{bis}(3,5\text{-dimethylpyrazol-1-yl)methan})\text{Cl}]\text{Cl}$).

Tumorzellen hat.^[111] Im Jahre 2018 berichteten sie über antiproliferative Effekte, zelluläre Aufnahme und DNA-bindende Aktivitäten von **14**.^[112]

Rhodium(III)-Komplexe wurden nur wenig auf ihre Antitumorwirkung untersucht, was auf die kinetische Inertheit des low spin d^6 -Metallzentrums und in manchen Fällen auch auf die generelle hohe Zytotoxizität oder die geringe Löslichkeit zurück geführt wird.^[113] Als vielversprechenste Rhodium(III)-Komplexe stellten sich die organometallischen Halbsandwich-Komplexe heraus, da die Inertheit durch Koordination des Metalls mit neutralen oder anionischen Arenen wie Pentamethylcyclopentadien (Cp^*) überwunden werden kann. Organorhodium(III)-Komplexe wurden untersucht, um den Wirkungsmechanismus zu verstehen, der hauptsächlich auf DNA-Interaktion zu beruhen scheint.^[114] Die Arbeitsgruppe um Barton untersuchte z. B. die sogenannten Rh(III)-Metalloinserters und konnte zeigen, dass diese an fehlerhafter DNA gebunden waren und dadurch die DNA-Synthese stören.^[115,116] Von Dyson *et al.* wurden einige Rh^{III} - Cp^* -Komplexe hergestellt u. a. Rh - Cp^* -Analoge von RAPTA-C. Diese zeigen im Vergleich zu dem isoelektronischen Ru^{II} kaum signifikante Verbesserungen in der Wirkung.^[117] Lay *et al.* haben 2017 ebenfalls Rh^{III} - Cp^* -Analoge von isoelektronischen Ru^{II} -Komplexen hergestellt und an A549 Lungenkrebszelllinien getestet (Abbildung 1.14).

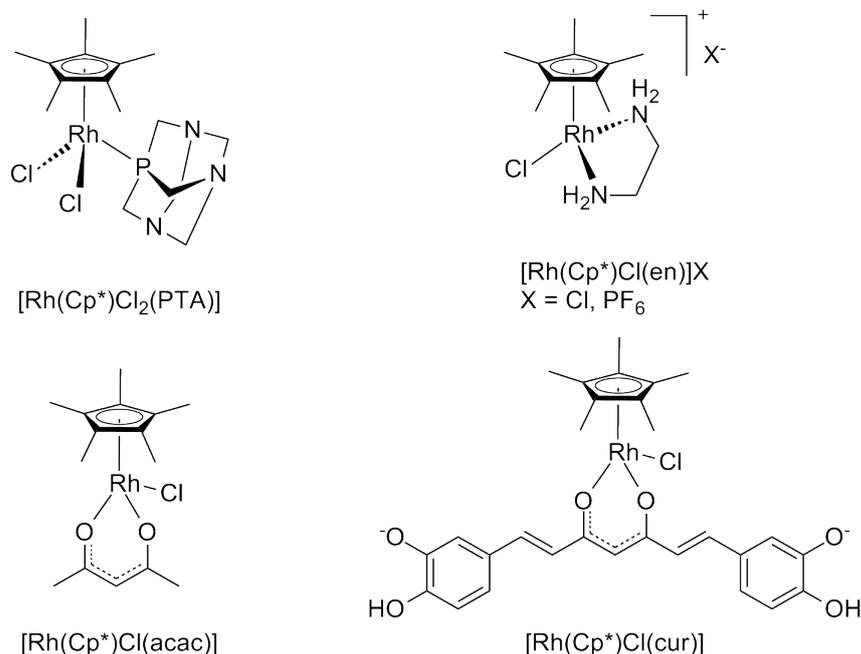


Abbildung 1.14.: Rh(III)- Cp^* -Komplexe, die auf ihre biologische Aktivität untersucht wurden.

Außer dem Curcumin-Derivat $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)\text{Cl}(\text{cur})]$ zeigte keiner dieser Komplexe Wirkung gegen die oben genannten Krebszellen. Dyson *et al.* stellten 2017 weitere Rh^{III} - Cp^* -Komplexe mit β -Diketonen als Liganden her und testeten diese gegen die Eierstockkrebslinien A2780 und A2780cisR.^[118] 2018 berichteten Kollipara *et al.* über die Synthese von Rh^{III} - Cp^* -Komplexe mit Pyridyl- und Pyrimidylthioharnstoff-Liganden mit teilweise moderaten Aktivitäten gegen verschiedene Krebszelllinien.^[119]

1.5. Orthometallierte Platin-Komplexe

Seit der Entdeckung von Nickel(II)- sowie chlorverbrückten Platin- und Palladium-Komplexen (**15** und **16**, Abbildung 1.15) in den 1960er Jahren sind cyclische Organo-Übergangsmetallkomplexe im Interesse der Forschung.^[120] Sie enthalten eine kovalente Metall-Kohlenstoff σ -Bindung und eine Metall-Donoratom-Bindung. „Intramolekulare

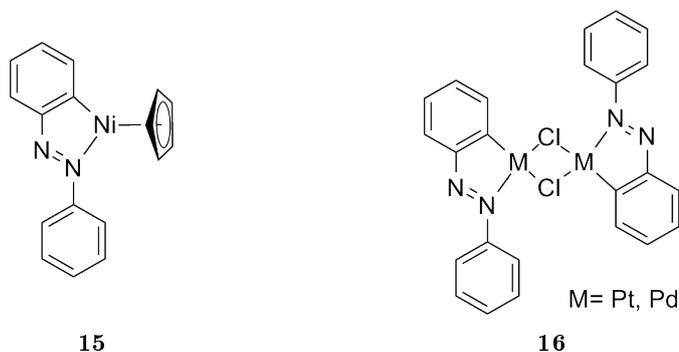
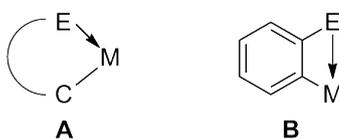


Abbildung 1.15.: Erste beschriebene Orthometallierung mit Nickel (**15**) und mit Platin bzw. Palladium (**16**).

Koordinationsverbindungen“ wurden diese Komplexe ursprünglich genannt. Heutzutage werden Komplexe dieses Typs als „cyclometallierte Komplexe“ (Abbildung 1.16A) oder „orthometallierte Komplexe“ (Abbildung 1.16B) genannt, wenn diese Aryl-Kohlenstoff-Metall- σ -Bindungen haben.^[121] Die effektive Funktionalisierung von kohlenwasserstoff-



E= Donoratom; M= Übergangsmetall

Abbildung 1.16.: Schematische Darstellung von intramolekularen Koordinationsverbindungen (**A** cyclometallierte Komplexe, **B** orthometallierte Komplexe).

haltigen Rohstoffen zu höherwertigen Produkten steht im Interesse der Synthese und der Industrie. Die Cyclometallierung, und damit auch die Orthometallierung, sind Beispiele für die Aktivierung von C–H-Bindungen durch Übergangsmetalle, wodurch diese Rohstoffe besser verwertet werden können.^[122] Als Donoratome werden bei den cyclometallisierenden Verbindungen Stickstoff, Phosphor, Arsen, Sauerstoff und Schwefel verwendet. Die cyclometallierten Komplexe haben meistens eine Ringgröße von drei bis sieben, wobei fünf die häufigste ist.^[123] Als Katalysatoren und für wichtige organische Transformationen haben sich besonders cyclometallierte Verbindungen mit einem Fünfring etabliert. So werden z. B. orthometallierte Palladium(II)-Komplexe mit Stickstoff oder Phosphor als Donoratom in C–C-Kupplungsreaktionen wie in der Suzuki-Miyaura-, der Hiyama-, der Heck-, Stille- und der Sonogashira-Reaktion verwendet.^[121,124–128] Orthometallierte Platin(II)-Komplexe mit Stickstoff als Donoratom wurden u. a. auf ihre Wirkung gegen Krebs,^[129–132] auf ihre photokinetischen und Fluoreszenz-Eigenschaften^[133,134] sowie die Möglichkeit der C–H-Aktivierung^[135] untersucht. Einen Überblick über Orthometallierungen mit Übergangsmetallen wurde von Albrecht veröffentlicht.^[136]

Tridentate sechs Elektronen Donor-Liganden, welche ein Übergangsmetall koordinieren können und somit Cyclometallierungen ausbilden, sind als Pincer-Liganden bekannt und vielfach beschrieben.^[137] Dabei können Chelat-Ringe mit gleicher oder unterschiedlicher Größe gebildet oder unterschiedliche Donoratome verwendet werden, so dass symmetrische und unsymmetrische Pincer-Komplexe entstehen. Sie können sowohl monoanionische als auch neutrale Liganden haben. Typischerweise werden Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff, Schwefel oder *N*-heterocyclische Carbene als neutrale Donoratome verwendet (Abbildung 1.17 links, **Y** und **Y'**). Als anionisches Donoratom wird in der Regel ein Carbanion oder ein Amidoanion verwendet (**Z**). Wenn das Carbanion Bestandteil eines Phenylringes ist, handelt es sich in der Regel um eine Orthometallierung.

Gemein ist all diesen Systemen, dass sie entweder monoanionisch oder neutral sind. Di-

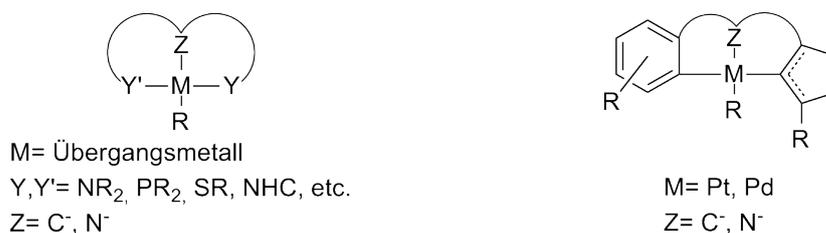


Abbildung 1.17.: Links: Schematische Darstellung typischer Pincer-Komplexe. Der tridentate anionische sechs Elektronen Donor-Ligand enthält in der Regel ein negatives Donor-Atom (**Z**) und zwei neutrale Donor-Atome(**Y** und **Y'**). Rechts: Schematische Darstellung bicyclischer, orthometallierter Platin- bzw. Palladium-Komplexe mit einem dianionischen NHC-Aryl-Liganden.

anionische tridentate Platin-Komplexe mit einem orthometallierten Phenylring als ein negatives Donoratom auf der einen Seite und einem *N*-heterocyclischen Carben auf der Seite, wie in Abbildung 1.17 (rechts) dargestellt, sind bisher in der Literatur noch nicht beschrieben worden.

2. Zielsetzung

Ziel dieser Forschungsarbeit ist die Synthese von verschiedenen substituierten *N*-Arylamiden, welche am Carbonylkohlenstoff, über eine Ethylenbrücke, mit *N*-Methylimidazol verknüpft sind. Die so erhaltenen Methyl-Imidazoliumsalze sollen dann, als Carbene, an verschiedene Übergangsmetalle koordiniert werden sollen. (Abbildung 2.1 links).

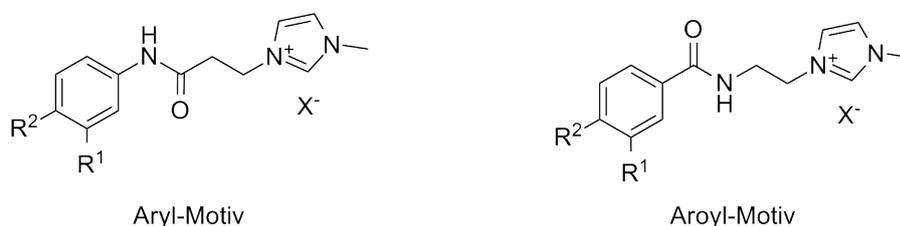


Abbildung 2.1.: Methyl-Imidazoliumsalze und deren Strukturmotiv welche in dieser Arbeit als Liganden verwendet werden sollen.

Als Übergangsmetalle sollen verschiedene Gold(I)-, Ruthenium(II)- sowie Rhodium(I)- und (III)-Fragmente zum Einsatz kommen (Abbildung 2.2). Desweiteren sollen mit Platin(II)chlorid entsprechende Platin(II)-Biscarbene synthetisiert werden.

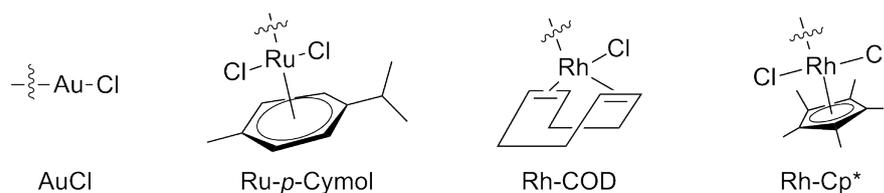


Abbildung 2.2.: Übergangsmetallverbindungen die in dieser Arbeit verwendet werden sollen.

Bisher gibt es noch keine Berichte über Studien zu der inhibierenden Wirkung des oben erwähnten Aryl-Motivs auf das PARP-1 Enzym. Ebenso gibt es keine Studien über die Kombination des organischen Aryl-Motives mit den verwendeten Übergangsmetallverbindungen. Deshalb sollen diese Komplexe dann, in Studien mit Kooperationspartnern, auf ihre inhibierende Wirkung auf das PARP-1 Enzym untersucht werden. Diese sollen

auch vollständig charakterisiert und, wenn möglich, Einkristalle vermessen werden, um deren Struktur aufzuklären.

Da die prinzipielle Wirkung des aroylischen Strukturmotives auf PARP-1 bekannt ist (siehe Abschnitt 1.2 auf Seite 6) sollen auch, den oben beschriebenen arylischen Liganden ähnlich, Methyl-Imidazoliumsalze mit einem Aroyl-Motiv synthetisiert werden (Abbildung 2.2 rechts), um diese dann ebenfalls zu den entsprechenden Übergangsmetallkomplexen umzusetzen und auf mögliche inhibierende Wirkung zu testen. So wäre ein direkter Vergleich zwischen den beiden Strukturmotiven möglich.

3. Ergebnisse und Diskussion

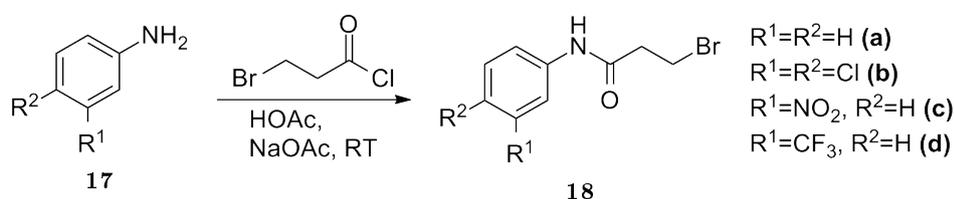
3.1. Synthese der Imidazolium-Liganden

3.1.1. *N*-Aryl-Imidazolium-Liganden

Die *N*-Aryl-Imidazolium-Liganden wurden von den entsprechenden Anilinen ausgehend aufgebaut. Als Aniline wurden Anilin (**17a**), 3,4-Dichloranilin (**17b**), 3-Nitroanilin (**17c**) und 3-(Trifluormethyl)anilin (**17d**) verwendet.

3.1.1.1. Bromethylamid-Verbindungen

Die Bromethylamide **18a** – **d** wurden in der Literatur schon in den 1950er (**a**)^[138] bzw. 1960er (**c**)^[139] und 1970er (**d**)^[140] beschrieben. Das Bromethylamid (**b**) ist in der Literatur noch nicht beschrieben worden, obwohl es käuflich erworben werden kann. Eine Synthese nach einem Patent^[141] aus dem Jahre 2008, bei der das entsprechende Anilin (**17**) mit 3-Brompropionylchlorid in Dichlormethan (DCM) mit Kaliumcarbonat zum Bromethylamid (**18**) umgesetzt wird, konnte nicht erfolgreich reproduziert werden. Deshalb wurde auf eine abgewandelte Synthese von Vaccarino *et al.*^[142] von 2006 zurückgegriffen. Das Anilin wird in Eisessig (HOAc) vorgelegt und anschließend 3-Brompropionylchlorid zugegeben. Nach Zugabe von Natriumacetat (NaOAc) in Wasser wurde die Mischung für 1,5 Stunden bei Raumtemperatur (RT) gerührt und anschließend auf Wasser gegeben (Schema 3.1). Die Bromethylamide **18a**, **b** und **c** fielen fast sofort aus, während **d** erst über Nacht ausfiel. Die Niederschläge wurden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeuten sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.



Schema 3.1: Allgemeine Synthese der *N*-Aryl-Bromethylamide.

Die erfolgreiche Umsetzung zum jeweiligen Bromethylamid wurde mittels NMR-Spektroskopie bestätigt. Hierzu wurde das Protonen-Signal der NH-Gruppe verwendet, welches, bei erfolgreicher Umsetzung, auf ein Wasserstoffatom integrieren muss. Die Signale liegen für die Bromethylamide **b**, **c** und **d** zwischen 7.86 und 8.21 ppm, gemessen in CDCl₃ als Lösungsmittel. Bromethylamid **a** wurde in DMSO-d₆ gemessen, hier liegt das NH-Signal bei 10.05 ppm. Alle Signale integrieren auf ein Proton. Interessant sind auch die Lagen der Signale für die Kohlenstoffatome der CH₂-Br-Gruppen, da im nächsten Schritt an diesen 1-Methylimidazol gebunden werden soll und somit eine Verschiebung dieser zu erwarten ist. Sie befinden sich für die Bromethylamide **b**, **c** und **d** bei 26.7 ppm und für **a** bei einer Verschiebung von 29.2 ppm. Die Lagen der Signale sind ebenfalls in Tabelle 3.1 aufgeführt.

Tabelle 3.1.: Ausbeuten und Lage der NMR-Signale der NH-Gruppen im ¹H-NMR-Spektrum und der CH₂-Br-Gruppen im ¹³C-NMR-Spektrum der *N*-Aryl-Bromethylamide **18**. Die NMR-Spektren wurden mit CDCl₃ als Lösungsmittel aufgenommen. *a*: DMSO-d₆

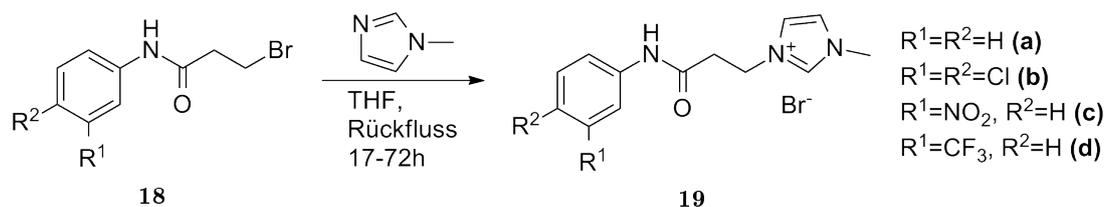
Amid	Ausbeute [%]	NMR-Signale [ppm]	
		¹ H	¹³ C
a	95	10.05 ^a	29.2 ^a
b	89	7,68	26.7
c	85	8.21	26.6
d	72	7.84	26.7

3.1.1.2. Imidazoliumsalze

Imidazoliumbromide

Die Synthese der Imidazoliumbromide **19** aus den Bromethylamiden wurde nach der bewährten Direktumsetzung mit 1-Methylimidazol durchgeführt. Dazu wurde ein Äquivalent des Bromethylamids **18** in Tetrahydrofuran (THF) gelöst und mit 1.2 Äquivalente 1-Methylimidazol unter Rückfluss gerührt. Nach 17 bis 72 Stunden konnten die Imidazoliumbromide als Feststoff erhalten werden (Schema 3.2).

Über ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie lassen sich alle Produkte eindeutig charakterisieren. Die Kohlenstoffatome der CH₂-Imidazolium-Gruppen (CH₂-Imi), die vorher die CH₂-Br-Gruppen waren, haben im ¹³C-NMR-Spektrum eine Tieffeldverschiebung erfahren. Ihre Signale befinden sich jetzt zwischen 44.6 und 44.9 ppm, was auf eine erfolgreiche Verknüpfung des 1-Methylimidazols an die Bromethylamide schließen lässt. Die ¹³C-NMR-Signale für das verbrückende C-Atom (NCN-Atom) im Imidazoliumring liegen für alle vier Verbindungen bei 137.0 ppm, was im erwarteten Bereich für diese Imidazole



Schema 3.2: Allgemeine Synthese der *N*-Aryl-Imidazoliumbromide.

ist.^[143,144] Die Molekülstruktur von **19d** zeigt, dass das Bromidion durch eine Wasserstoffbrückenbindung an das Proton der Amidfunktion gebunden ist (Abbildung 3.1). Der Bindungsabstand $\text{NH}\cdots\text{Br}$ beträgt 3.520(2) Å.

Tabelle 3.2.: Ausbeuten und Lage der ^{13}C -NMR-Signale der $\text{CH}_2\text{-N}$ -Gruppe und der verbrückenden Kohlenstoffatome des Imidazoliumrings (NCN) der *N*-Aryl-Imidazoliumbromide **19**. Die NMR-Spektren wurden mit DMSO-d_6 als Lösungsmittel aufgenommen.

Amid	Ausbeute [%]	NMR-Signale [ppm]	
		$\text{CH}_2\text{-N}$	NCN
a	84	44.9	136.9
b	91	44.7	137.0
c	96	44.6	137.0
d	93	44.7	137.0

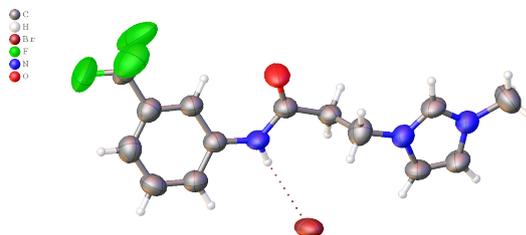
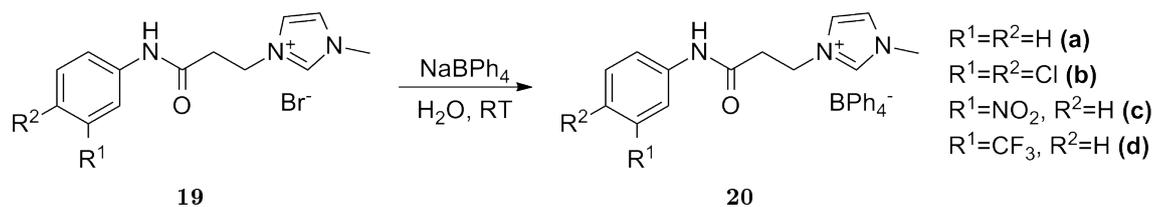


Abbildung 3.1.: Molekülstruktur von **19d**. Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

Imidazoliumtetraphenylborate

Es hat sich gezeigt, dass die Umsetzung der Imidazoliumbromide **19** zu Ruthenium- und Rhodium-Komplexen nicht erfolgreich durchgeführt werden konnte, deshalb wurden diese in einer Metathesereaktion zu Imidazoliumtetraphenylboraten **20** umgesetzt. Dazu wurden die Imidazoliumbromide **19** in wenig Wasser gelöst und anschließend Natriumtetraphenylborat, ebenfalls in wenig Wasser gelöst, hinzugegeben (Schema 3.3). Die



Schema 3.3: Allgemeine Synthese der N-Aryl-Imidazoliumtetraphenylborate.

Produkte fielen sofort und annähernd quantitativ aus. Die erhaltenen Feststoffe wurden abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Durch NMR-Spektroskopie konnte die erfolgreiche Umsetzung durch die Zuordnung der Tetraphenylborat-Signale bestätigt werden. Es konnten auch hier von dem CF_3 -Derivat **20d** Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden, welche die Umsetzung zur Tetraphenylborat-Verbindung ebenfalls verifizieren (Abbildung 3.2).

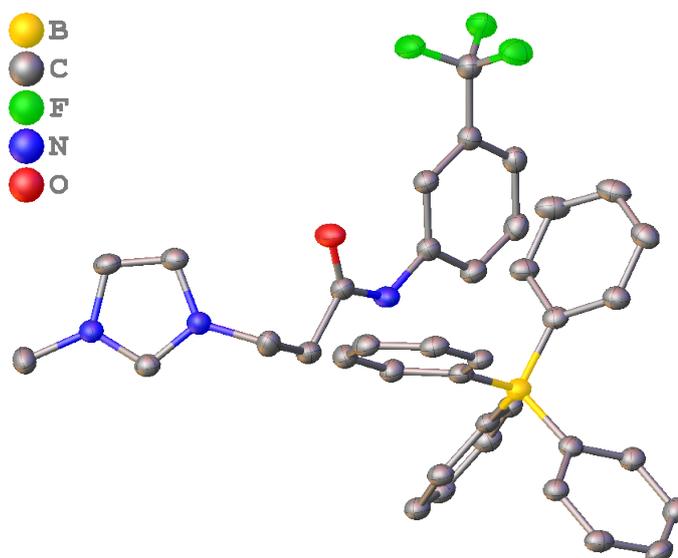


Abbildung 3.2.: Molekülstruktur von **20d**. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht und die Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

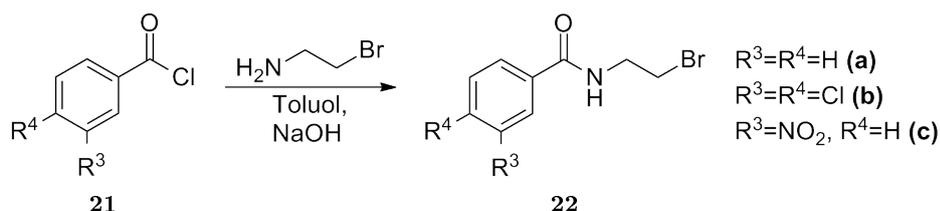
3.1.2. Synthesen der Aroyl-Imidazolium-Liganden

Der Aufbau der Aroyl-Carben-Liganden ging von 2-Bromethylamin Hydrochlorid und den entsprechenden Aroylchloriden aus. Als Aroylchloride wurden Benzoylchlorid (**21a**), 3,4-Dichlorbenzoylchlorid (**21b**) und 3-Nitrobenzoylchlorid (**21c**) verwendet.

3.1.2.1. Bromethylamid-Verbindungen

Das Benzoylamid **22a** wurde erstmals 1945 in der Literatur erwähnt^[145], die Dichlorverbindung **22b** 1967^[146] und das Nitro-Derivat **22c** sogar schon 1937.^[147] Die Synthese der Aroylamide wurde nach einer abgewandelten Methode der Darstellung des Bromethylamids **22c** von 1937 durchgeführt.^[147] Das 2-Bromethylamin Hydrochlorid wird in Wasser gelöst und dieses zum in warmen Toluol gelöstes Benzoyl-Derivat hinzugegeben. Nach Zugabe von wässriger Natriumhydroxidlösung wird das Produkt als Feststoff erhalten.

Die erfolgreiche Umsetzung zum Bromethylamid wurde auch hier mittels NMR-Spek-



Schema 3.4: Allgemeine Synthese der Aroyl-Bromethylamide.

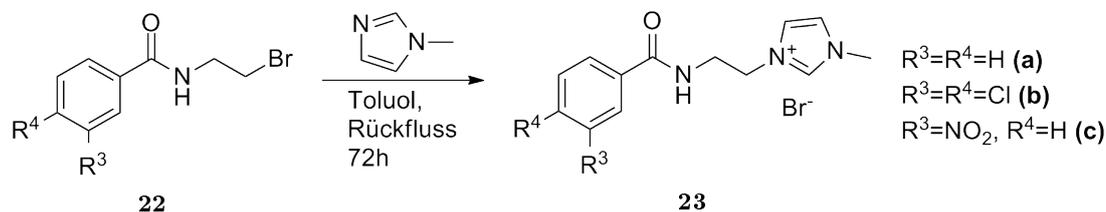
roskopie bestätigt. Wie bei den *N*-Aryl-Bromethylamid-Verbindungen **18** wurde auch hier im ¹H-NMR-Spektrum das Signal der NH-Gruppe verwendet. Bei erfolgreicher Reaktion zum Bromethylamid sollte dieses Signal hier ebenfalls auf ein Proton integrieren. Die Signale für die Kohlenstoffatome der CH₂-Br-Gruppe finden sich im ¹³C-NMR-Spektrum bei 32 ppm. Die NMR-Spektren zeigten auch noch Reste der Edukte an, allerdings zeigte sich, dass die Rohprodukte ohne weitere Aufarbeitung zu sauberen Imidazoliumbromiden umgesetzt werden konnten.

3.1.2.2. Imidazoliumsalze

Imidazoliumbromide

Die Synthese der Aroyl-Imidazoliumbromide (**23**) geschah analog zu der Synthese der *N*-Aryl-Imidazoliumbromide (**19**), wobei hier Toluol als Lösungsmittel verwendet wurde

(Schema 3.5). Die Reaktion zum Benzoyl-Imidazoliumbromid lässt sich über ^{13}C -NMR-



Schema 3.5: Allgemeine Synthese der Aroyl-Imidazoliumbromide.

Spektroskopie bestätigen. Die Kohlenstoffatome der neu entstandenen CH_2 -Imidazolium-Gruppe haben eine Tieffeldverschiebung erfahren, die Signale befinden sich jetzt bei 48.5 ppm (Tabelle 3.3). Die ^{13}C -NMR-Signale für das verbrückende C-Atom im Imidazoliumring liegen für alle drei Verbindungen bei 136.8 ppm. Auch konnte per NMR-Spektroskopie gezeigt werden, dass die noch aus der Synthese der Bromethylamide enthaltenen Verunreinigungen nicht mehr vorhanden waren. Die Ausbeuten lagen mit 88 % für **23a**, 76 % für **23b** und 94 % für **23c** im guten bis sehr guten Bereich.

Tabelle 3.3.: Vergleich der Lage der ^{13}C -NMR-Signale für die CH_2 -Br-Gruppe in den Bromethylamiden **22** und der CH_2 -Imi-Gruppe in den Imidazoliumbromiden **23** in [ppm].

Derivat	Amid	Imidazoliumbromid
a	32.6	48.6
b	31.8	48.5
c	32.0	48.5

Imidazoliumtetraphenylborate

Auch die Aroylimidazoliumbromide wurden in die entsprechenden Tetraphenylborate (**24**, Abbildung 3.3) umgesetzt. Die Synthese verlief analog zu der *N*-Aryl-Imidazoliumtetraphenylborat-Synthese (Schema 3.3).

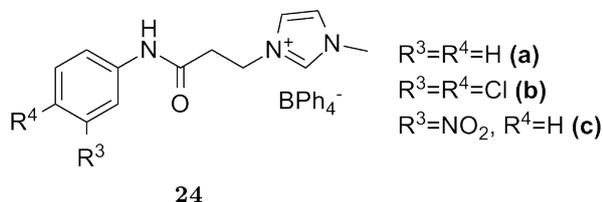


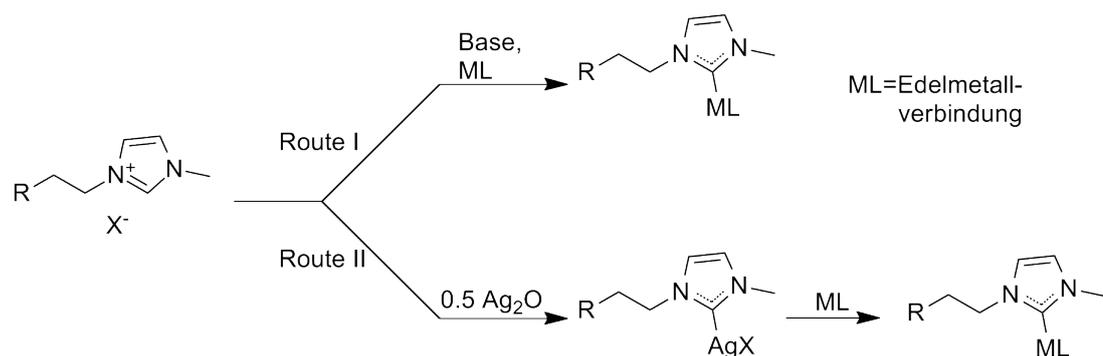
Abbildung 3.3.: Übersicht über die Aroyl-Imidazoliumtetraphenylborate.

3. Ergebnisse und Diskussion

Auch hier konnte die erfolgreiche Umsetzung per NMR-Spektroskopie bestätigt werden.

3.2. Komplexierung der Imidazolium-Liganden

Die Synthese von Carben-Übergangsmetallkomplexen aus den Imidazoliumsalzen erfolgt häufig über zwei Methoden. Die erste ist die direkte Umsetzung über das deprotonierte Imidazoliumsalz und der anschließenden Komplexierung (Route I in Schema 3.6). Die zweite Methode ist die Transmetallierung, dabei wird z.B. mit Silber(I)oxid (Ag_2O) erst ein Silbercarben erzeugt, um anschließend das Silber gegen eine Edelmetallverbindung auszutauschen (Route II).^[53,148–150]



Schema 3.6: Allgemeine Syntheserouten der Komplexierung der Carben-Liganden mit verschiedenen Übergangsmetallverbindungen.

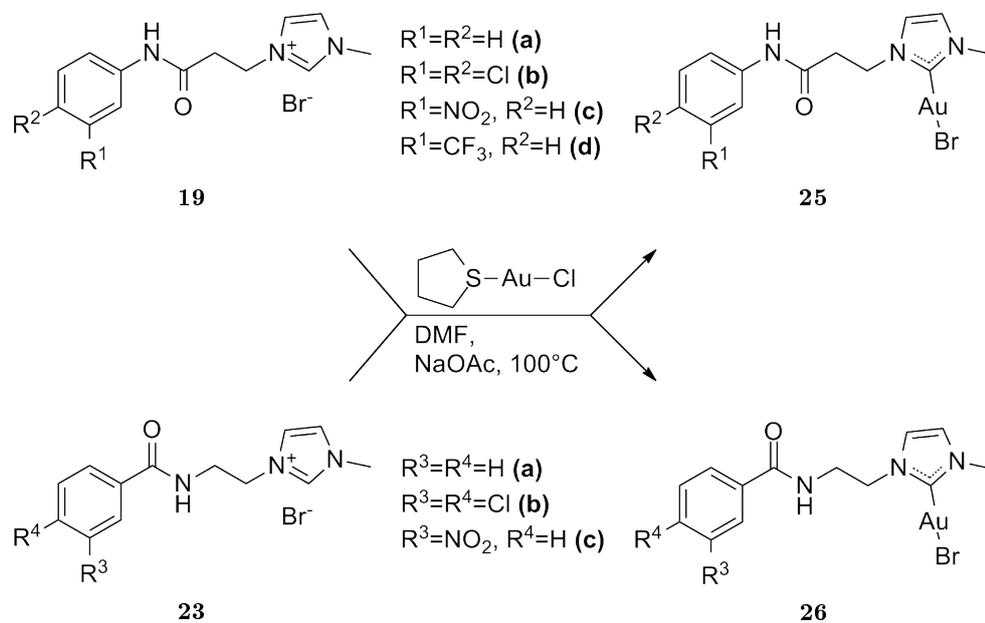
3.2.1. Goldcarben-Komplexe

Von den vier *N*-Aryl-Imidazolium- sowie den drei Aryl-Imidazoliumbromid-Derivaten (**19** und **23**) wurden die entsprechenden Goldcarben-Komplexe (**25**) und (**26**) über die direkte Umsetzungs-Methode (Schema 3.7) erhalten. Die Synthese verlief nach einer angepassten Methode von Hemmert *et al.*^[151] Die Imidazoliumbromide wurden in *N,N*-Dimethylformamid gelöst und NaOAc zum Deprotonieren zugegeben. Als Goldelektrolyt wurde allerdings Tetrahydrothiophengold(I)chlorid $[\text{AuCl}(\text{tth})]$ verwendet, da mit diesem im Arbeitskreis gute Erfahrungen gemacht wurden und es kostengünstig selbst hergestellt werden kann.^[152] Es hat sich gezeigt, dass bei den *N*-Aryl-Imidazoliumbromid-Derivaten bei zu hohen Temperaturen möglicherweise eine Wasserstoffeliminierung an der Ethylenbrücke stattfindet, deshalb wurde die Reaktionstemperatur optimiert. Als höchste verwendbare Temperatur hat sich 100°C bis 105°C ergeben. Die Temperatur wurde dann auch auf die Aryl-Imidazoliumbromid-Derivate angewendet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden die Lösungen auf Wasser gegeben, um dann die ausgefallenen Produkte über Celite zu filtrieren. Mit heißem Acetonitril wurden diese

3. Ergebnisse und Diskussion

dann aus der Celite ausgewaschen und durch Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer gewonnen.

Die erfolgreiche Umsetzung zum Carben lässt sich gut mit der ^{13}C -NMR-Spektroskopie



Scheme 3.7: Allgemeine Synthese der Goldcarben-Komplexe. *N*-Aryl-Komplexe oben und Aroyl-Komplexe unten.

nachweisen. Die Signale der NCN-Atome sind bei allen Goldcarben-Komplexen oberhalb von 170 ppm zu finden, was ein typischer Wert für Gold-gebundene Carbenkohlenstoffatome ist.^[144,153,154] Durch ESI-Massenspektrometrie konnte die erfolgreiche Bildung der Komplexe ebenfalls bestätigt werden. Für die Komplexe **25a**, **b** und **c** sowie für **26a** und **c** konnten Peaks für $[\text{AuL}_2]^+$ und für die Komplexe **25d** und **26b** Peaks für $[\text{M}+\text{Na}]^+$ gefunden werden. Die Komplexierung der *N*-Aryl-Imidazoliumbromide liefert die Goldcarben-Komplexe **25** in Ausbeuten von 67 % bis 85 % für die Derivate **a**, **b** und **c**, das CF_3 -Derivat **d** konnte nur in 45 % Ausbeute erhalten werden. Die Ausbeuten für die Komplexierung der Aroyl-Imidazoliumbromide zu den entsprechenden Goldcarben-Komplexen **26** liegen zwischen 51 % und 76 %.

Im ESI-Massenspektrum können Signale für eine erfolgreiche Umsetzung gefunden werden. So ist im positiven Modus bei einem Masse-zu-Ladungsverhältnis m/z von 527.9962 ein Signalmuster zu finden, welches zu dem Kation $[\text{M}+\text{Na}]^+$ passt. Abbildung 3.4 zeigt ein Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum für das Phenyl-Derivat **26a**. Dort ist ein Signalmuster bei $m/z = 655.2096$ vorhanden, welches auf das Kation $[\text{AuL}_2]^+$ passt,

wobei L der Ligand ist. Es ist also durchaus möglich, dass nicht nur Gold-Monocarbene entstanden sind, sondern auch Gold-Biscarbene. Das berechnete Isotopenmuster stimmt auch mit dem für diesen Gold-Komplex beobachteten überein.

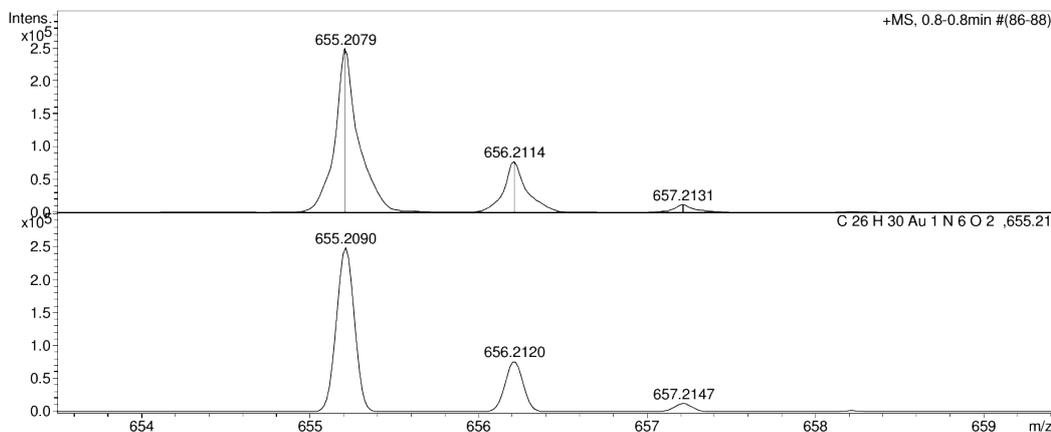


Abbildung 3.4.: Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum von **26a** gemessen im positiven Modus. Oben: gemessenes Spektrum, unten: berechnetes Spektrum für $[\text{AuL}_2]^+$ (L = Ligand).

Von den Derivaten **25b** und **c** sowie von **26a** konnten Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Abbildung 3.5 zeigt, dass alle Komplexe, wie erwartet, eine

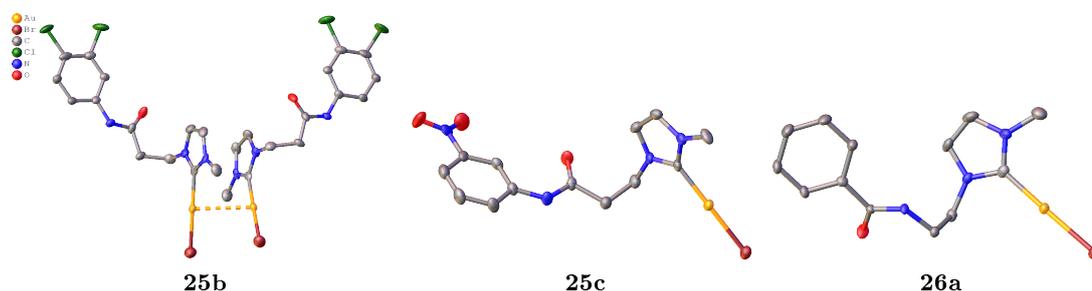


Abbildung 3.5.: Molekülstrukturen von **25b**, **25c** und **26a**. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht und die Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

lineare Koordination des Gold(I) haben. Außerdem liegen alle drei Komplexe als Gold-Monocarbon-Komplexe vor. In Struktur **25b** kann eine Wechselwirkung des Goldatoms zu einem weiteren Goldatom beobachtet werden. Der Abstand zwischen den beiden Goldatomen beträgt $3.1703(7)$ Å. Bei dieser Art von Wechselwirkung spricht man bei Gold von der „Aurophilie“. Dabei handelt es sich um schwache Wechselwirkungen, welche eine Bindungsstärke von 5-15 kcal/mol haben, sie liegen damit im Bereich der Wasserstoffbrückenbindung.^[155] Der Au-Au-Abstand bei der „Aurophilie“ liegt bei 3.00 ± 0.25 Å, was deutlich unter dem van-der-Waals-Radius von 3.32 Å ist.^[156] Der Torsionswinkel

C-Au-Au-C beträgt 45.171° . Diese Art der Wechselwirkung ist bei den beiden anderen Einkristallen nicht zu beobachten. Die Länge der Gold-Kohlenstoff-Bindung liegt zwischen $1.982(6)$ und $2.011(10)$ Å, die Bindungswinkel C-Au-Br liegen zwischen $174.61(18)$ und $178.81(12)^\circ$ (Tabelle 3.4).

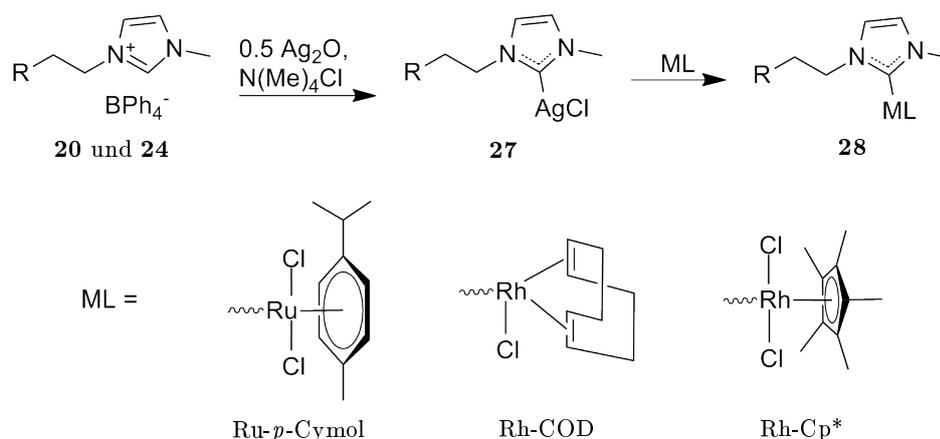
Tabelle 3.4.: Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [$^\circ$] in **25b**, **25c** und **26a**.

Derivat	C-Au	C-Au-Br
25b	2.011(10)	175.0(2)
25c	1.982(6)	174.61(18)
26a	1.989(4)	178.81(12)

Das Dichlor-Derivat **25b** zeigt außerdem, wenn es mit UV-Licht der Wellenlänge 254 und 366 nm angeregt wird, eine orange Lumineszenz. Aus Zeitgründen wurde diese aber nicht weiter untersucht.

3.2.2. Ruthenium- und Rhodiumcarben-Komplexe

Für die Komplexierung der Imidazoliumsalze mit den Fragmenten Ruthenium(II)-*p*-Cymol (Ru-*p*-Cym), Rhodium(I)-Cyclooctadien (Rh-COD) und Rhodium(III)-Pentamethylcyclopentadien (Rh-Cp*) wurde auf die vier *N*-aryllischen **20** und die drei aroyllischen Tetraphenylborate **24** zurückgegriffen, da die Umsetzung mit den entsprechenden Bromiden zu keinem Ergebnis führte. Die Komplexierung erfolgte über die entsprechenden Silbercarbene (**27**). Es wurde versucht diese zu isolieren, um sie dann durch Transmetallierung in die entsprechenden Edelmetall-Carben-Komplexe **28** zu überführen (Schema 3.8). Dabei sollten diese auch vollständig charakterisiert werden. Jedoch zeigte sich, dass die isolierten Silbercarbene nicht stabil waren. Bei allen Isolierungsversuchen verfärbten sich die farblosen Feststoffe schon nach kurzer Zeit dunkel bis hin zu schwarz, ein erneutes Auflösen in verschiedenen Lösungsmittel misslang. Die schwarze Verfärbung könnte ein Hinweis auf eine Zersetzung sein, welche nicht untypisch für Silberverbindungen ist, besonders unter Lichteinfluß. Deshalb wurden die Herstellungen und Isolierungen der Silbercarbene auch unter Lichtausschluß versucht, auch hier waren die erhaltenen farblosen Feststoffe nicht stabil. Die Synthese der Ruthenium- und Rhodiumcarben-Komplexe wurde deshalb als Eintopfsynthese durchgeführt. Es wurden erst mit Ag₂O *in situ* die Silbercarbene erzeugt und diese dann, ohne Isolierung, zu den entsprechenden Komplexen umgesetzt. Vorsichtshalber wurden alle Reaktionen unter Lichtausschluß durchgeführt. Dafür wurde der Reaktionskolben während der gesamten Reaktion mit Aluminiumfolie abgedeckt. Den Reaktionen musste außerdem Tetrameth-



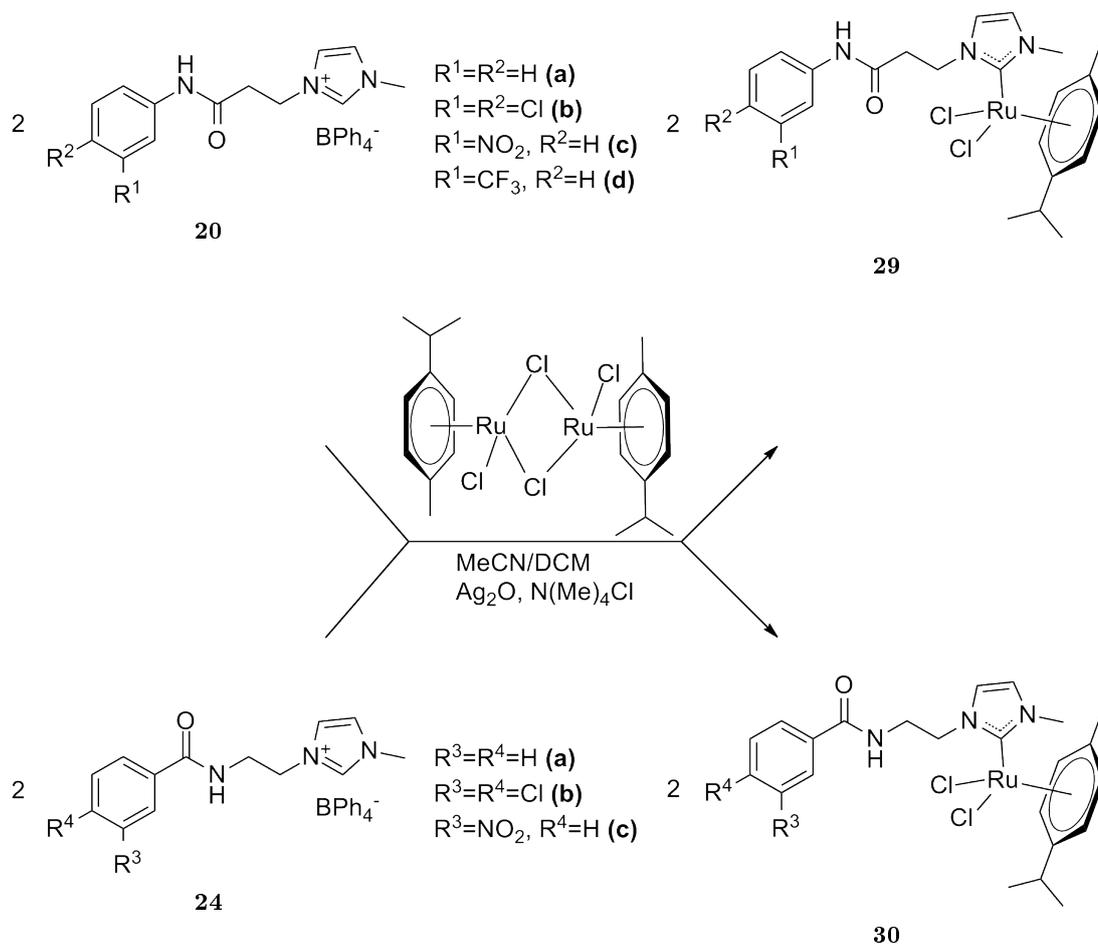
Schema 3.8: Allgemeines Schema der Transmetallierungsreaktion der Carben-Liganden mit Ruthenium- und Rhodiumverbindungen.

ylammoniumchlorid als Chloridquelle hinzugefügt, da die Reaktionen ohne diese zu keinem Produkt führten. Vermutlich wird die Silbercarben-Spezies **27** durch das fehlende Halogenid nicht gebildet oder ist nicht stabil genug für weitere Reaktionen.

3.2.2.1. Ruthenium(II)-*p*-Cymol-Carben-Komplexe

Zwei Äquivalente der Imidazoliumsalze **20** bzw. **24** wurden in einer 1:1 Mischung (je 20 ml) aus Acetonitril und Dichlormethan gelöst und mit zwei Äquivalenten Tetramethylammoniumchlorid versetzt. Nach Abdunkeln des Reaktionskolbens wurde zu der Mischung ein Äquivalent Silber(I)oxid gegeben und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde ein Äquivalent Dichloro(*p*-Cymol)ruthenium(II)-Dimer, welches im Arbeitskreis selbst hergestellt wurde,^[157] in 5 mL Dichlormethan gelöst, der Reaktionsmischung hinzugegeben und für weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt (Schema 3.9). Die Mischung wurde danach über Celite von nicht umgesetztem Tetramethylammoniumchlorid und Ag₂O befreit und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde in Chloroform aufgenommen und nochmals über Celite filtriert. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels konnten die Produkte **29** und **30** als rot-braune bis braune Feststoffe in Ausbeuten von 69 bis 78 % isoliert werden.

Die erfolgreiche Umsetzung konnte wieder im NMR-Spektrum verfolgt werden. Das NCN-Kohlenstoffatom ist im ¹³C-NMR-Spektrum nun bei allen sieben Verbindungen bei 174 ppm zu finden (Tabelle 3.5), was mit anderen literaturbekannten Ruthenium(II)-*p*-Cymol-Carben-Komplexen übereinstimmt.^[158–160] Im ¹H-NMR-Spektrum ist das NCN-



Scheme 3.9: Allgemeine Synthese der Ruthenium(II)-*p*-Cymol-Carben-Komplexe. *N*-Aryl-Komplexe oben und Aroyl-Komplexe unten.

Proton auch nicht mehr detektierbar. Bei den vier Derivaten von **29** sind die Protonen der $\text{CH}_2\text{-N}$ -Gruppe nicht mehr äquivalent und erfahren eine Aufspaltung von ca. 0.63 ppm. Zudem sind die Signale sehr stark verbreitert. Die Signale der $\text{CH}_2\text{-CO}$ -Protonen fallen mit dem des Protons der CH-iso -Propylgruppe zusammen und sind als Multipllett bei 2.90 ppm sichtbar. Bei den Derivaten **a** und **c** von **30** können die Protonen der CH_2 -Gruppen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht detektiert werden. Für **30b** können die CH_2 -Gruppen bei 4.22 und 3.53 ppm beobachtet werden, auch diese sind sehr stark verbreitert. Die Protonen-Signale sind im Vergleich zu **29** nicht aufgespalten. Bei allen drei Derivaten von **30** sind die CH_2 -Gruppen im $^{13}\text{C-DEPT 135-NMR}$ -Spektrum bei 39 und 48 ppm sichtbar (Abbildung 3.6).

3. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3.5.: Lage der Carben-Signale der Ruthenium(II)-*p*-Cymol-Carben-Komplexe **29** und **30** im ^{13}C -NMR-Spektrum und die Aufspaltung der Protonen-Signale der CH_2 -N-Gruppen in den Komplexen **29** im ^1H -NMR-Spektrum in [ppm] (gemessen in CDCl_3), sowie die Ausbeuten der Komplexe.

Derivat	Verbindung		Aufspaltung Δ_{H-H}	Ausbeute in [%]	
	29	30		29	30
a	173.8	173.6	0.60	73	77
b	174.1	173.7	0.54	76	70
c	173.9	173.7	0.63	69	69
d	173.8	—	0.63	78	—

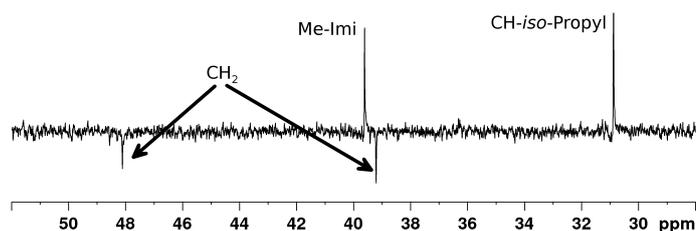


Abbildung 3.6.: Ausschnitt aus dem ^{13}C -DEPT 135-NMR-Spektrum von **30c** gemessen bei 300 K in CDCl_3 .

Ebenfalls konnten die entsprechenden Signale für die Komplexe in den ESI-Massenspektren gefunden werden. In Abbildung 3.7 ist beispielhaft ein Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum des Nitro-Derivates **29c** abgebildet. Im positiven Modus ist bei einem Massen-zu-Ladungsverhältnis m/z von 545.0893 ein Signalmuster zu finden, welches zu dem Kation $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ passt. Das berechnete Isotopenmuster stimmt auch mit dem für diesen Ruthenium-Komplex beobachteten überein.

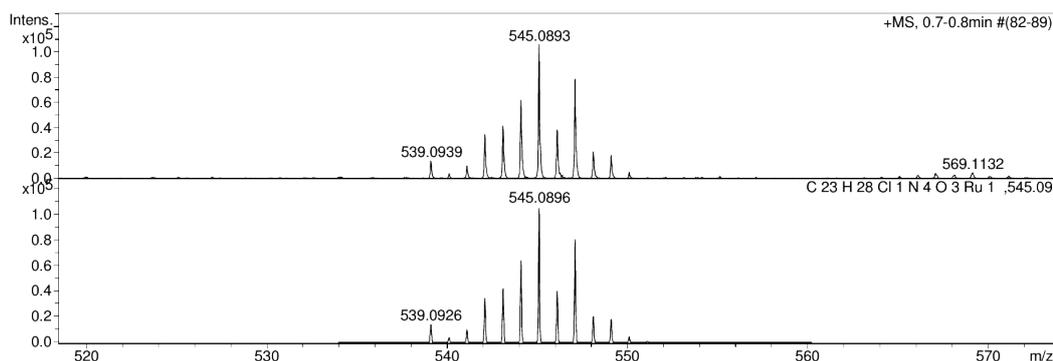


Abbildung 3.7.: Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum von **29c** gemessen im positiven Modus. Oben: gemessenes Spektrum, unten: berechnetes Spektrum für $[\text{M}-\text{Cl}]^+$.

Von dem Nitro-Derivat **29c** konnten Einkristalle zur Röntgenstrukturuntersuchung erhalten werden (Abbildung 3.8). Der Ligand ist, wie erwartet, als Carben an das Ruthenium koordiniert und bildet die einzige Koordinationsstelle des Liganden an das Metall. Eine weitere Koordinierung, z. B. über das Stickstoffatom der Amidgruppe ist nicht vorhanden. Das Rutheniumatom hat auch hier die erwartete „Halbsandwich-piano-stool“-Anordnung. Der NCN-Ru-Abstand beträgt 2.064(2) Å, der Ru-C_{centr.}-Abstand 1.685 Å und die Ru-Cl-Abstände liegen bei 2.4210(5) Å bzw. 2.4208(6) Å, was mit anderen, vergleichbaren Komplexen übereinstimmt.^[159,161] Auch die Winkel N-NCN-Ru (126.6(1)° bzw. 129.4(1)°), Cl-Ru-Cl (84.99(2)°) und NCN-Ru-Cl (90.35(5)° bzw. 89.35(5)°) stimmen mit diesen ebenfalls überein.

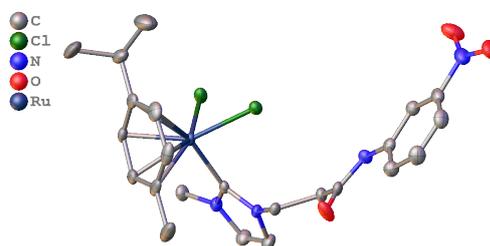
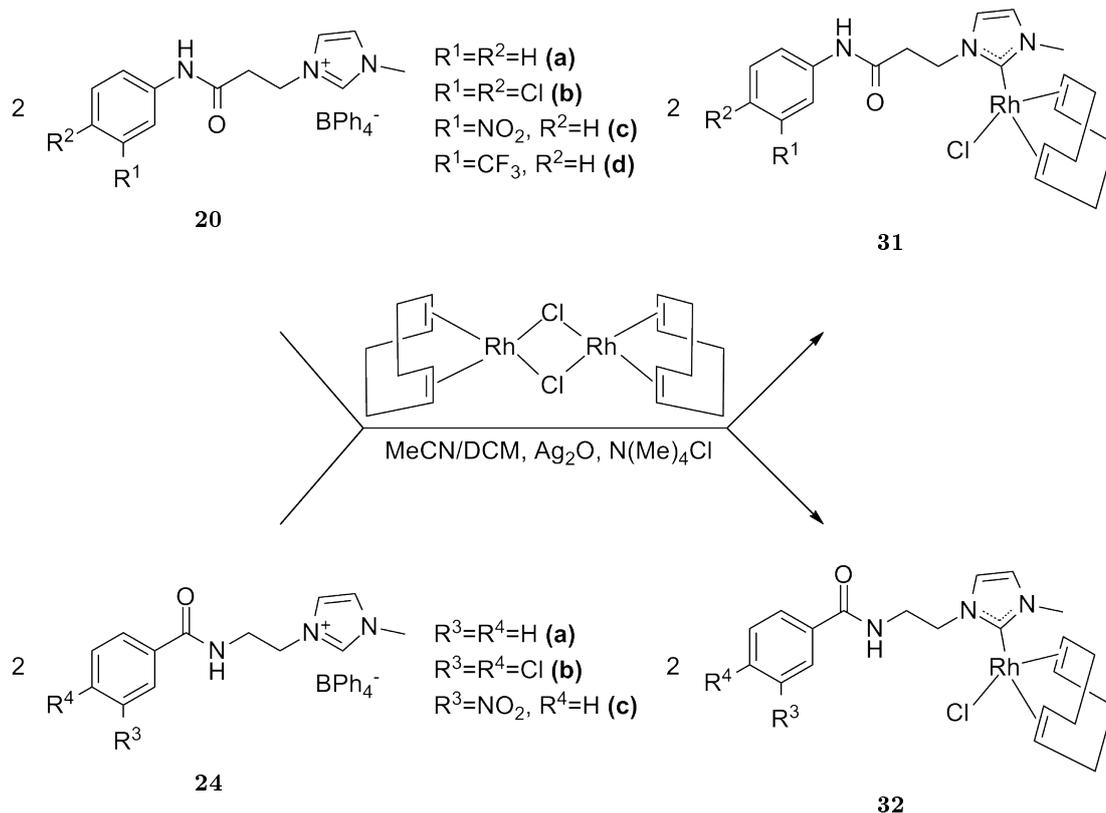


Abbildung 3.8.: Molekülstruktur von **29c**. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

3.2.2.2. Rhodium(I)-COD-Carben-Komplexe

Auch für die Synthese der Rhodium-COD-Carben-Komplexe wurden die vier *N*-aryllischen (**20**) und die drei aroyllischen Tetraphenylborate (**24**) verwendet. Die Synthese verläuft analog zu der Synthese der Ruthenium-*p*-Cymol-Komplexe **29** und **30** (Schema 3.10).



Schema 3.10: Allgemeine Synthese der Rhodium(I)-Cyclooctadien-Komplexe. *N*-Aryl-Komplexe oben und Aroyl-Komplexe unten.

Die Rhodium-COD-Carben-Komplexe **31** und **32** wurden als braune, gelbe oder orangebraune Feststoffe in Ausbeuten von 75 bis 93 % erhalten werden. Die erfolgreiche Komplexierung kann auch hier durch die NMR-Spektroskopie bestätigt werden. In den ^{13}C -NMR-Spektren finden sich die Signale der entstandenen Carben-Kohlenstoffatom bei etwa 181.5 ppm. Die Signale treten als Dubletts auf, da sie eine Kopplung zu dem Rhodiumatom aufweisen. Die Kopplungskonstanten betragen in etwa 49 Hz und liegen damit im Bereich literaturbekannter Rhodium(I)-COD-Carben-Komplexe.^[111] Die Kopplungen der COD-Kohlenstoffatome an das Rhodiumatom ist ebenfalls sichtbar. Die Kopplungskonstanten betragen zwischen 2 und 7 Hz bzw. ca. 14 Hz. Im Gegensatz zu

den Ruthenium-Komplexen sind bei allen Derivaten von **31** und **32** die vier Protonen der CH₂-Gruppen der Ethylenkette sichtbar. Sie sind nicht mehr magnetisch äquivalent, ergeben daher ein Spektrum höherer Ordnung und erzeugen vier einzelne Signale. In Abbildung 3.9 sind beispielhaft Ausschnitte aus den ¹H-NMR-Spektren der beiden Dichlor-Derivate **b** gezeigt.

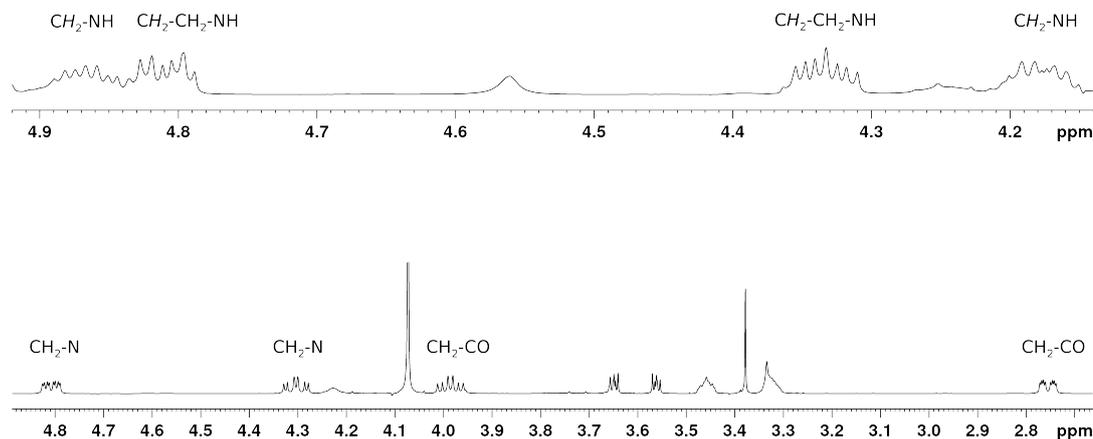


Abbildung 3.9.: Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum von **31b** (unten) und dem **32b** (oben), gemessen bei 300 K in CDCl₃. Die Aufspaltung der Protonen der CH₂-Gruppen sind deutlich sichtbar.

Die aufgenommenen ESI-Massenspektren zeigen bei allen Derivaten ebenfalls die erfolgreiche Synthese der Rhodium-COD-Carben-Komplexe. Es konnten in allen Spektren passende Signalmuster für die entsprechenden Derivate gefunden werden. In Abbildung 3.10 ist ein Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum des CF₃-Derivats **31d** abgebildet. Im positiven Modus ist bei einem Massen-zu-Ladungsverhältnis m/z von 508.1085 ein Signalmuster zu finden, welches zu dem Kation [M-Cl]⁺ passt. Das berechnete Isotopenmuster stimmt auch mit dem für diesen Rhodium-Komplex beobachteten überein.

3. Ergebnisse und Diskussion

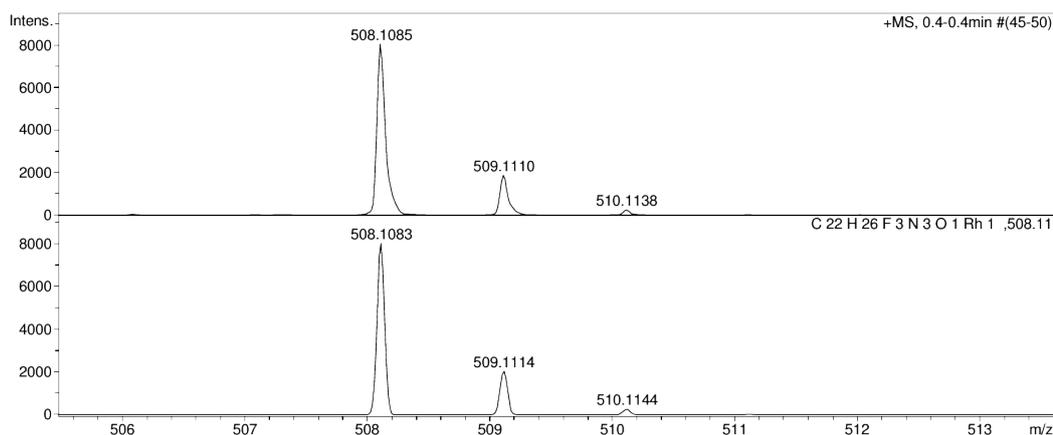


Abbildung 3.10.: Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum von **31d** gemessen im positiven Modus. Oben: gemessenes Spektrum, unten: berechnetes Spektrum für $[M-Cl]^+$.

Es konnten von dem CF_3 -Derivat **31d** auch Einkristalle zur Röntgenstrukturuntersuchung erhalten werden (Abbildung 3.11). Der NHC-Ligand ist, wie erwartet, ausschließlich über das NCN-Kohlenstoffatom an das Rhodium koordiniert, weitere Koordinationen, z. B. über das Stickstoffatom des Amids, sind nicht vorhanden. An dieses Stickstoffatom koordiniert, über eine Wasserstoffbrückenbindung, ein zweites Molekül des Produktes über den Chloridliganden des Rhodiummetalls. Der Abstand $NH \cdots Cl$

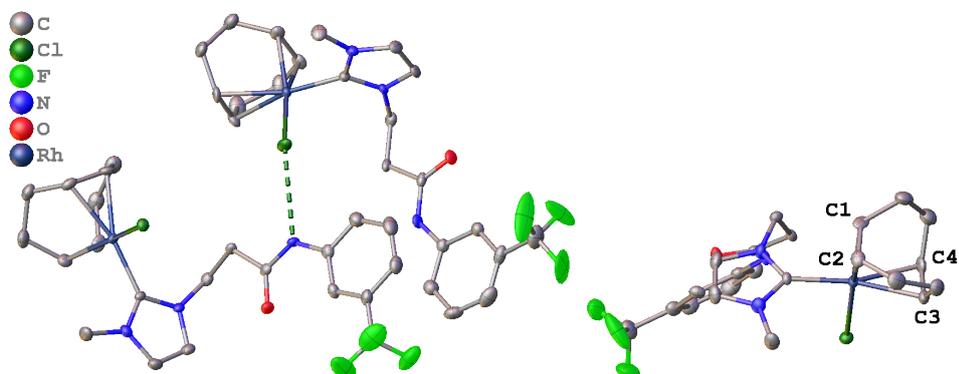


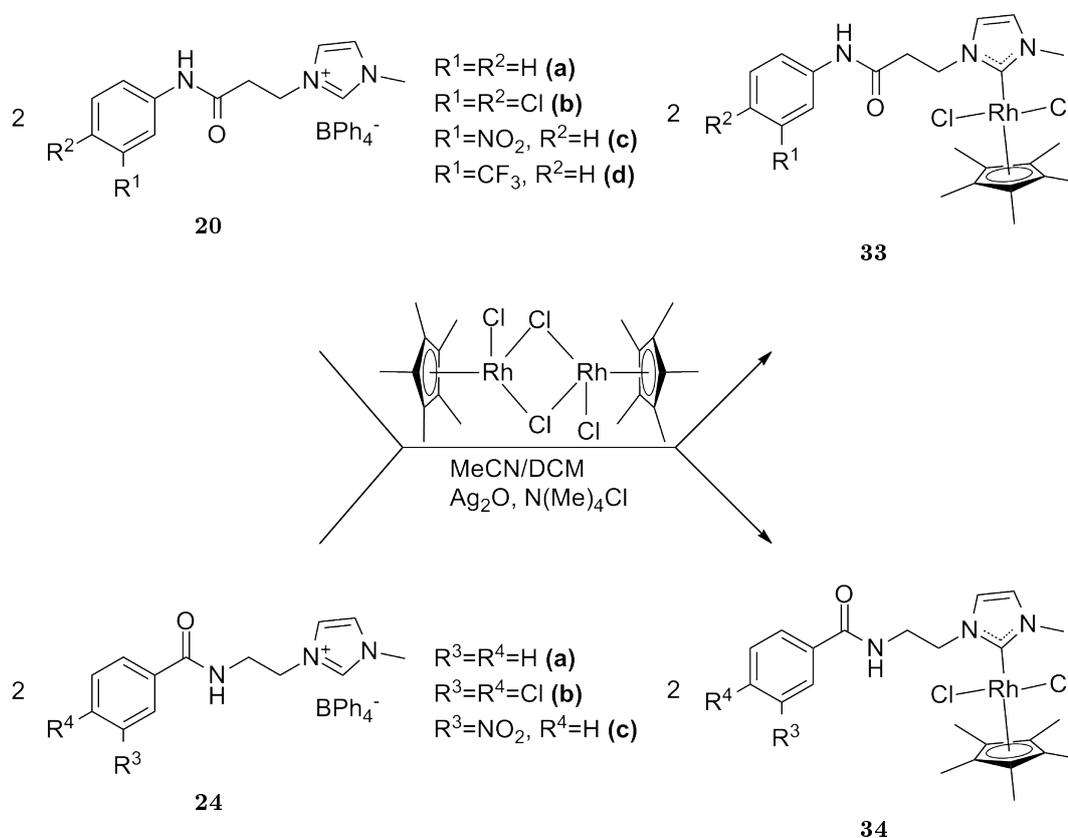
Abbildung 3.11.: Molekülstruktur von **31d**. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt, ebenso die fehlgeordnete CF_3 -Gruppe. Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

beträgt $3.291(4)$ Å. Die Bindungslänge zwischen Carben-Kohlenstoff und Rhodium beträgt $2.018(5)$ Å, die zwischen Rhodium und Chlor $2.386(1)$ Å. Der Abstand zwischen dem Rhodiumatom und den C-Atomen des CODs, welche *trans* zum Chloratom stehen, beträgt $2.108(5)$ (Rh-C1) bzw. $2.093(6)$ Å (Rh-C2), der zu den anderen C-Atomen, welche *trans* zum Carben-Kohlenstoffatom sind, $2.193(6)$ (Rh-C3) bzw. $2.193(6)$ Å (Rh-

C4). Der NCN-Rh-Cl-Winkel beträgt $87.0(1)^\circ$, der NCN-Rh-C1-Winkel $93.4(2)^\circ$, der NCN-Rh-C2-Winkel $91.6(2)^\circ$, der NCN-Rh-C3-Winkel $165.21(2)^\circ$ und der NCN-Rh-C4-Winkel $158.2(2)^\circ$.

3.2.2.3. Rhodium(III)-Cp*-Carben-Komplexe

Die Synthese der Rhodium(III)-Cp*-Komplexe **33** und **34** verläuft ebenfalls analog zu der Synthese der Ruthenium-*p*-Cymol-Komplexe **29** und **30**. Es wurden auch hier die vier *N*-arylischen- (**20**) und die drei aroylischen Tetraphenylborate (**24**) verwendet (Schema 3.11).



Schema 3.11: Allgemeine Synthese der Goldcarben-Komplexe *N*-Aryl-Komplexe oben und Aroyl-Komplexe unten.

Wie bei den Rhodium(I)-COD-Carben-Komplexen kann auch bei den Rhodium(III)-Cp*-Carben-Komplexen die erfolgreiche Umsetzung zum Carben anhand der NCN-Kohlenstoffatome gut beobachtet werden. Im ¹³C-NMR-Spektrum ist das Signal für diese Kohlenstoffatome bei einer Verschiebung von etwa 170 ppm zu beobachten und

3. Ergebnisse und Diskussion

sind damit, im Vergleich mit den Rhodium(I)-COD-Carben-Komplexen, um 10 ppm ins höhere Feld verschoben. Durch die Kopplung zu dem Rhodiumatom sind auch hier Signale der Kohlenstoffatome als Dubletts sichtbar. Die Kopplungskonstante beträgt etwa 57 Hz. Die Kopplung der Cp*-Kohlenstoffatome zum Rhodiumatom ist ebenfalls erkennbar. Die Kopplungskonstante beträgt etwa 7 Hz, was auch mit den Werten in der Literatur übereinstimmt.^[162] Wie bei den Rhodium(I)-COD-Carben-Komplexen sind auch hier alle vier Protonen der CH₂-Gruppen der Ethylkette sichtbar. Auch hier sind die Protonen-Signale aufgespalten und ergeben vier einzelne Signale. Die erfolgreiche Synthese der Rhodium-Cp*-Carben-Komplexe zeigt sich auch in den aufgenommenen ESI-Massenspektren. Es konnten in allen Spektren passende Signalmuster für die entsprechenden Derivate gefunden werden. Ein Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum des Nitro-Derivats **34c** ist in Abbildung 3.12 abgebildet. Ein entsprechendes Signalmuster, welches zu dem Kation [M-Cl]⁺ passt, ist im positiven Modus bei einem Massen-zu-Ladungsverhältnis m/z von 547.0978 zu finden. Dieses stimmt auch mit dem berechneten Isotopenmuster für diesen Rhodium-Komplex überein.

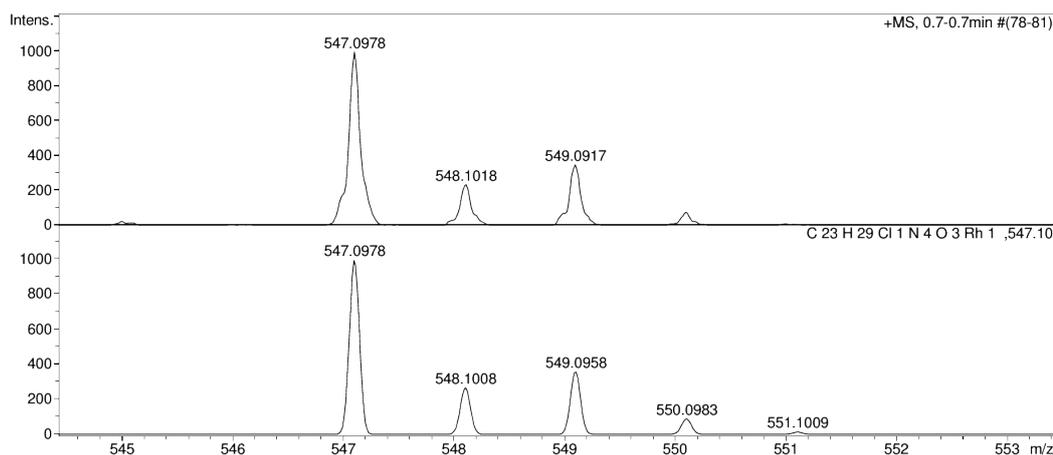


Abbildung 3.12.: Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum von **34c** gemessen im positiven Modus. Oben: gemessenes Spektrum, unten: berechnetes Spektrum für [M-Cl]⁺.

Von dem Phenyl-Derivat **a** konnten Einkristalle erhalten werden, welche für eine Röntgenstrukturuntersuchung geeignet waren. Der Ligand ist auch hier, wie erwartet, nur über das entstandene Carben-C-Atome an das Rhodium koordiniert, eine weitere Koordinierung, z. B. über den Stickstoff der Amid-Gruppe besteht nicht. Der Rhodium-Komplex hat, wie die Ruthenium-*p*-Cymol-Komplexe, eine „Halbsandwich-piano-stool“-Anordnung. Der NCN-Rh-Abstand beträgt 2.060(3) Å und ist damit in etwa so lang wie in dem Rhodium-COD-Komplex **31d** (2.018(5) Å) und dem Ruthenium-*p*-Cymol-

3. Ergebnisse und Diskussion

Komplex **29c** (2.064 Å). Auch die Rh-Cl-Abstände sind mit 2.4277(9) Å bzw. 2.418(1) Å mit entsprechenden Abstand im Rhodium-COD-Komplex (2.386(1) Å) vergleichbar. Der Rh- $C_{centr.}$ -Abstand misst 1.805 Å und liegt damit im literaturbekannten Bereich.^[163] Der N-NCN-Rh-Winkel beträgt 127.4(2)° bzw. 128.0(2)° und ist mit den Winkeln im Ruthenium-Komplex vergleichbar (126.6(1)° bzw. 129.4(1)°). Cl-Rh-Cl-Winkel liegt bei 85.78(3)° und ist ebenfalls mit dem im Ruthenium-Komplex vergleichbar (84.99(2)°). Die NCN-Rh-Cl-Winkel sind mit 92.83(8)° und 93.23(8)° ein wenig größer.

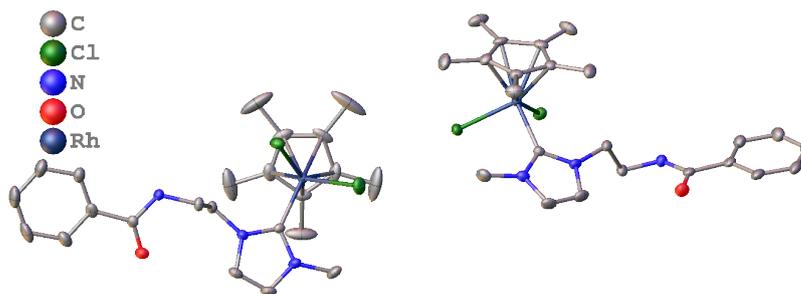
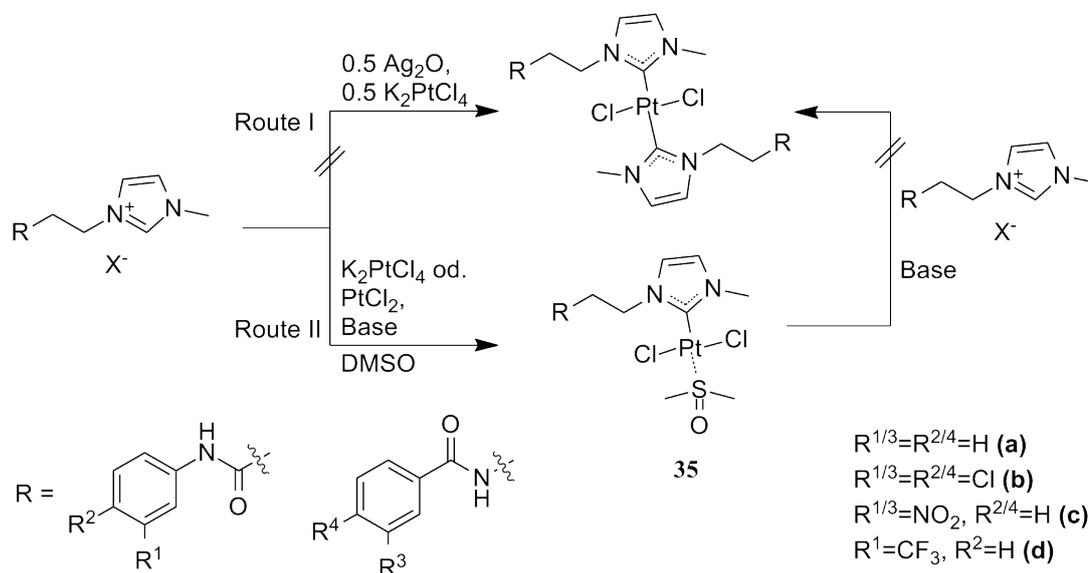


Abbildung 3.13.: Molekülstruktur von **34a**. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht, die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

3.3. Orthometallierte Platincarbon-Komplexe

Es sollte im Rahmen dieser Arbeit auch die Synthese von monodentaten Platin-Biscarbenen mit beiden Carben-Typen versucht werden (Schema 3.12). Es wurden zwei verschiedene Routen getestet. Die erste Route nach *Rourke et al.*, die Umsetzung der Imidazoliumsalze mit einem Äquivalent Ag_2O und 0.5 Äquivalenten Kaliumtetrachloroplatinat(II) (K_2PtCl_4), führte zu keinem isolierbarem Produkt.^[164] Deshalb wurde eine zweite Route ausprobiert, bei der erst das Platin-Monocarben nach *Dervisi et al.* mit DMSO als zweiten Ligand (**35**) hergestellt werden sollte,^[165] um später das DMSO gegen einen stärkeren Liganden auszutauschen. Aber sowohl die Synthese mit einem Äquivalent K_2PtCl_4 , als auch mit einem Äquivalent PtCl_2 in DMSO waren nicht erfolgreich.



Schema 3.12: Versuchte Syntheserouten für die Herstellung der Platin-Biscarbene. Route I: Direkte Umsetzung der Imidazoliumsalze mit Silberoxid und K_2PtCl_4 . Route II: Umsetzung der Imidazoliumsalze mit K_2PtCl_4 oder PtCl_2 über das Platin-Monocarben mit koordiniertem DMSO als Zwischenstufe.

3.3.1. DMSO-Komplexe

Während die Reaktion der *N*-Aryl-Imidazoliumsalze mit PtCl_2 in DMSO, auch nach verschiedenen Aufarbeitungsmethoden, keine definierten Produkte lieferte, konnte bei der Reaktion der Aroyl-Imidazoliumbromide die entsprechenden Produkte erhalten werden.

Dazu wurde ein Äquivalent **23c** mit einem Äquivalent PtCl_2 in DMSO und K_2CO_3 als

Base bei 100 °C für 24 Stunden gerührt und anschließend nicht abreagiertes K_2CO_3 abfiltriert. Nach Zugabe des Filtrates auf Wasser konnte ein orange-gelber Feststoff erhalten werden. Das NMR-Spektrum zeigte jedoch, dass es sich nicht um das entsprechende Platin-Monocarben **35** handelte. Im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt sich bei 171.7 ppm ein Signal, das dem NCN-Atom zugeordnet werden kann, was auf eine erfolgreiche Carben-Synthese schließen lässt. Im ^1H -NMR-Spektrum allerdings finden sich nur 16 H-Atome, statt der zu erwartenden 20 H-Atome (Abbildung 3.14 unten). Oberhalb von 7 ppm sind Signale für nur fünf Protonen, statt der benötigten sieben zu finden, im Alkyl-Bereich unterhalb von 4.5 ppm finden sich Signale für nur elf statt 13 Protonen. Durch Korrelationspektren lassen sich alle Signale zuordnen. Es zeigt sich, dass die Signale bei 7.01 und 7.03 ppm zu den Protonen des Imiazoliumringes gehören. Das Signal bei 7.51 ppm kann dem Proton in *meta*-Stellung zum Carbonyl-Substituenten zugeordnet werden. Das Signal bei 8.01 ppm gehört zum Proton in *para*-Stellung zum Carbonyl-Substituenten und das Signal bei 8.33 ppm zum Proton zwischen dem Carbonyl- und dem Nitro-Substituenten. Es fehlen in diesem Bereich also die Signale für das NH-Proton und das Proton in der zweiten *ortho*-Stellung zum Carbonyl-Substituenten. Das Signal bei 4.11 ppm gehört zu der CH_2 -Imi-Gruppe, die Signale bei 4.00 und 3.60 ppm können den Methylgruppen des Imidazoliumringes und des DMSO zugeordnet werden. Hier fehlen demnach die Protonen für die zweite CH_2 -Gruppe der Ethylenbrücke. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind allerdings alle erwarteten Kohlenstoffatome zu finden. Die fünf Signale oberhalb von 140 ppm lassen sich durch das DEPT 135-NMR-Spektrum als quarternäre Kohlenstoffatome identifizieren, welche zu der Carbonylgruppe (181.1 ppm), dem NCN-Atom (171.7 ppm), und drei Kohlenstoffatomen im Aromaten gehören (160.9, 145.9 und 145.8 ppm), wobei hier nur zwei zu erwarten wären. Interessanterweise kann im DEPT 135-NMR-Spektrum nur das C-Atom der CH_2 -Imi-Gruppe (53.8 ppm) als sekundäres C-Atom beobachtet werden. Anstatt eines zweiten sekundären C-Atom für die NCH_2 -Gruppe findet sich bei 44.4 ppm ein weiteres quaternäres C-Atom (Abbildung 3.15 mitte). Durch ein ^1H - ^{13}C -HMBC-Korrelationspektrum konnte dieses Signal dem fehlenden C-Atom der Ethylenbrücke zugeordnet werden (Abbildung A.2 im Anhang). Allerdings ist eine zweifache Deprotonierung dieses Kohlenstoffatoms unter diesen Bedingungen höchst unwahrscheinlich. Deshalb wurden weitere NMR-Experimente bei 233 K durchgeführt, um die Dynamik des Systems zu verringern. Dabei zeigte sich, dass die CH_2 -Gruppe weiterhin vorhanden war. Bei 4.37 und 2.81 ppm sind zwei neue Signale zu finden, welche auf jeweils ein Proton integrieren. Durch Korrelationspektren können diese beiden Signale der fehlenden CH_2 -Gruppe zugeordnet werden (Abbildung 3.14 oben und Abbildung 3.16 von **36c**). Auch im DEPT 135-NMR-Spektrum ist erkennbar,

dass es sich bei dem vermeintlichen quarternären C-Atom bei 44.4 ppm um die fehlende CH₂-Gruppe handelt (Abbildung 3.15 oben).

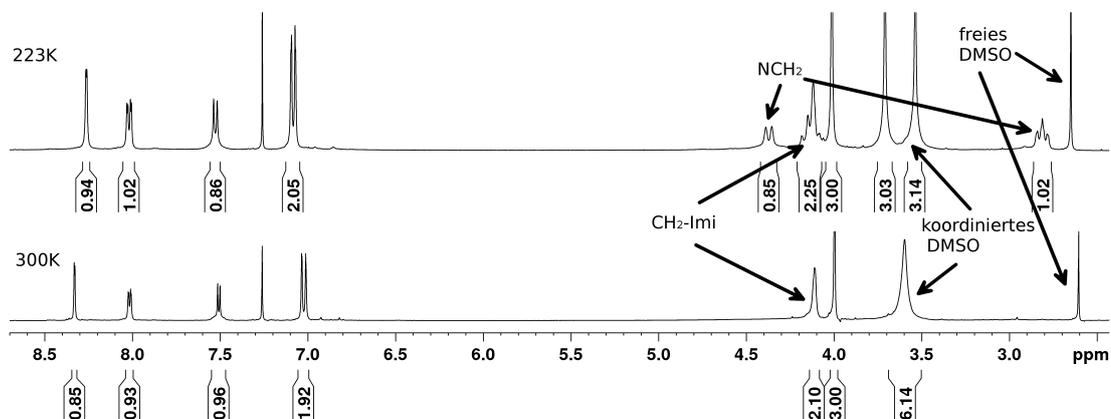


Abbildung 3.14.: Ausschnitt aus dem ¹H-NMR-Spektrum von **36c**, gemessen bei 300 K (unten) und 223 K (oben) in CDCl₃.

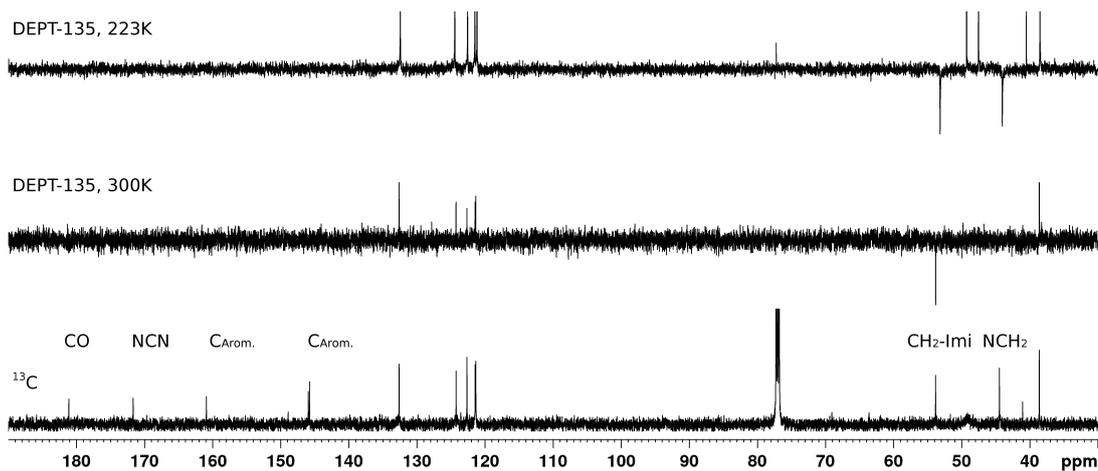


Abbildung 3.15.: Ausschnitt aus dem ¹³C-NMR-Spektrum (unten) und dem ¹³C-DEPT 135-NMR-Spektrum (oben) von **36c**, gemessen bei 300 K in CDCl₃.

Allerdings fehlen weiterhin zwei Protonen. Lee *et. al* haben bei einem ähnlichen Strukturmotiv gezeigt, dass es mit Palladiumdichlorid (PdCl₂), unter basischen Bedingungen, zur Bildung eines tridentaten *N*-heterocyclischen Palladium-Carben-Komplexes kommt (Schema 3.13).^[166] Wie schon oben beschrieben fehlen die Protonen des Stickstoffs und des Arylringes in der *ortho*-Position zur Carbonylgruppe. Durch Deprotonierung an diesen Positionen und anschließender Komplexierung mit Platin würden sowohl ein Fünfring über den Arylring und der Amid-Gruppe, als auch ein Sechsring über die Ethylenbrücke

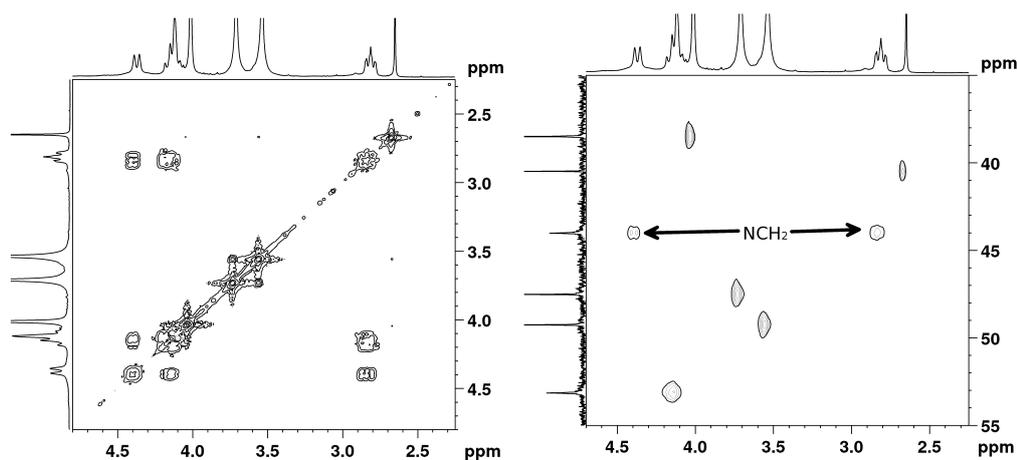
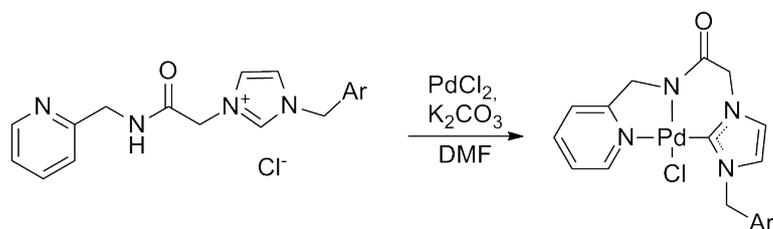


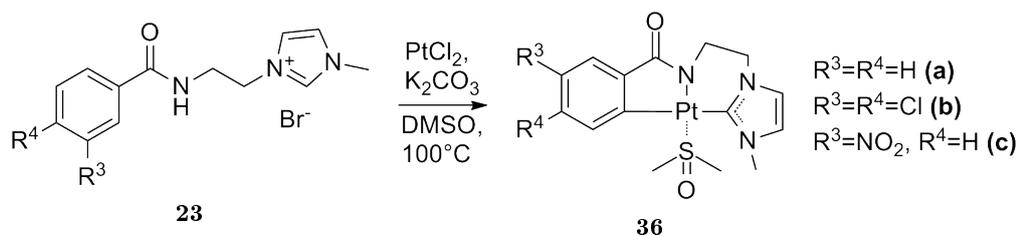
Abbildung 3.16.: Ausschnitt aus dem ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum (links) und dem ^1H - ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum (rechts) von **36c** gemessen bei 223 K in CDCl_3 .



Schema 3.13: Synthese von tridentaten N-heterocyclischen Carben-Palladium-Komplexen nach *Lee et al.*

und den Methylimidazoliumring entstehen, was dem Palladium-Strukturmotiv von *Lee et al.* entsprechen würde. Allerdings wurde bei *Lee et al.* Pyridin als Aromat verwendet, welches durch das freie Elektronenpaar am Stickstoff eine Bindung zum Platin ausführen kann. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Aromaten handelt es sich um einen substituierten Phenylring. Dieser müsste an entsprechender Stelle für eine Orthometallierung erst deprotoniert werden. Die häufigste Methode hierfür ist thermische oder photochemische Aktivierung der *ortho*-C-H-Bindung. Dabei wandert das *ortho*-Wasserstoffatom zu dem Metallatom, um anschließend dieses als Halogensäure zu verlassen.^[121,167,168] Durch die Deprotonierung des Arylringes und der Amidfunktion des hier verwendeten Liganden entsteht ein Dianion. Um die Oxidationsstufe des Platins beizubehalten, muss an diesem das Chlorid gegen einen neutralen Liganden ausgetauscht werden. Im ^1H -NMR-Spektrum bei 223 K lässt sich erkennen, dass das Signal, welches bei 300 K dem DMSO zugeordnet wurde, in zwei Singulets mit jeweils 3 Protonen aufspaltet. Diese Aufspaltung ist auf die eingeschränkte Dynamik der Methylgruppen des DMSO zurück

zuföhren, welche nur sichtbar wird, wenn das DMSO an das Platin gebunden ist (Abbildung 3.14 oben). Das bedeutet, dass es sich bei der hier hergestellten Verbindung um einen tridentaten *N*-heterocyclischen Carben-Platin(II)-Komplex handelt, an dem DMSO an das Platin koordiniert ist (Schema 3.14, **36c**). Hierfür sprechen auch die Daten des ESI-Massenspektrums in dem $[M-H]^+$ -Peaks bei $m/z = 544.0697$ gefunden wurden.



Schema 3.14: Allgemeine Synthese der Platin-DMSO-Komplexe.

Schließlich konnten von dieser Verbindung auch Einkristalle zur Röntgenstrukturanalyse erhalten werden, welche die oben genannte Vermutung bestätigen (Abbildung 3.17). Der Imidazolium-Ligand koordiniert über drei Stellen an das Platin. Zum einen über das NCN-Kohlenstoffatom, wodurch ein Carben entstanden ist, und zum anderen über den deprotonierten Stickstoff der Amidfunktion. Die dritte Koordination verläuft, wie vermutet, über die *ortho*-Position des Arylringes, welche nicht zwischen den Substituenten liegt. Die vierte Koordinationsstelle des Platins wird durch DMSO besetzt. Das Platin ist annähernd quadratisch planar koordiniert, die Bindungswinkel liegen zwischen $81.2(3)^\circ$ (N1-Pt1-C1) und $97.8(2)^\circ$ (S1-Pt1-C12) bzw. $171.60(7)^\circ$ (N1-Pt1-S1) und $161.5(3)^\circ$ (C1-Pt1-C12) (Tabelle 3.6). Die Bindungslänge der Pt-S-Bindung beträgt $2.2065(16) \text{ \AA}$, was mit Literaturwerten für diese Bindung übereinstimmt.^[164,165]

Tabelle 3.6.: Ausgesuchte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] in **36c**.

Bindung	Bindungslänge	Bindung	Bindungswinkel
Pt1-S1	2.2065(16)	N1-Pt1-C1	81.2(3)
Pt1-C1	2.049(7)	N1-Pt1-C12	88.1(3)
Pt1-C12	2.052(7)	S1-Pt1-C1	94.6(2)
Pt1-N1	2.026(6)	S1-Pt1-C12	97.8(2)
		C1-Pt1-C12	161.5(3)
		N1-Pt1-S1	171.60(7)

Die Reaktionen der anderen Derivate **23a** und **b** unter diesen Bedingungen führten zu den selben Ergebnissen. Auch hier zeigte sich in den NMR-Spektren, neben der Carbenbildung – alle Signale finden sich im ^{13}C -NMR-Spektrum oberhalb von 170 ppm –

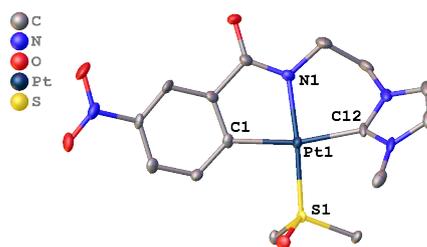


Abbildung 3.17.: Molekülstruktur von **36c**. Die Wasserstoffatome und Kristallwasser sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

die Deprotonierung an der *ortho*-Position und an der Amid-Gruppe. Desweiteren sind auch die Protonen der NCH₂-Gruppen im ¹H-NMR-Spektrum nicht sichtbar, im ¹³C-NMR-DEPT 135-Spektrum sind die Signale für die C-Atome ebenfalls wieder für ein Quaternäres und jeweils bei 44.4 ppm zu finden (Tabelle 3.7). Weiterhin kann in den NMR-Spektren die Bindung von DMSO an das Platin-Atom bestätigt werden. Die Reaktionen zu den tridentaten *N*-heterocyclischen Carben-Platin-Komplexen können ebenfalls durch ESI-Massenspektrometrie bestätigt werden. Die *ortho*-Metallierung findet bei **36b** ebenfalls am C-Atom statt, welches nicht in Nachbarschaft zum Chlor-Substituenten steht. Die Ausbeuten liegen zwischen 55 und 59 %. Das Dichlor-Derivat zeigt durch Anregung mit UV-Licht der Wellenlängen 254 und 366 nm eine gelbe Lumineszenz. Auch diese wurde aus Zeitgründen nicht weiter untersucht. Diese Art der *N*-heterocyclischen Carben-Platin(II)-Komplexe mit einem dianionischen tridentaten Carben-Liganden sind bisher noch nicht beschrieben worden.

Tabelle 3.7.: Vergleich der Lage der ¹³C-NMR-Signale für die Carbenkohlenstoffe und der NCH₂-Gruppen in den Pt-DMSO-Carben-Komplexen **36** in ppm, gemessen bei 300 K.

Derivat	Ausbeute [%]	NCN	NCH ₂
a	59.4	173.4	44.4
b	55.3	171.4	44.4
c	57.0	171.7	44.4

Um zu überprüfen, ob es sich bei der Deprotonierung des *ortho*-Wasserstoffatoms wirklich um eine thermische Aktivierung handelt, wurde derselbe Versuch mit dem Nitro-Derivat (**c**) bei Raumtemperatur durchgeführt, wobei nur eine Mischung aus mehreren, nicht definierbaren, Verbindungen erhalten wurde, welche nicht getrennt werden konnten. Allerdings konnten wenige Einkristalle zur Röntgenstrukturuntersuchung erhalten werden, welche zeigten, dass sich tatsächlich ein bidentater *N*-heterocyclischer Carben-Platin(II)-Komplex gebildet hat, welcher nur über den NCN-Kohlenstoff und über den

Stickstoff der Amidfunktion an das Platin gebunden ist (Abbildung 3.18). Das *ortho*-Wasserstoffatom ist weiterhin vorhanden. Am Platin ist ein DMSO-Molekül koordiniert, die vierte Koordinationstelle wird von einem Halogen besetzt. Die Oxidationsstufe des Metalls hat sich demnach nicht geändert. In der Molekülstruktur ist diese Position zu $\frac{2}{3}$ von einem Chlorid- und zu $\frac{1}{3}$ von einem Bromid-Ion besetzt. Das DMSO-Molekül steht in der *trans*-Position zu dem Stickstoffatom. Mit einem Bindungswinkel N-Pt-S von $176.40(8)^\circ$ ist das Platin hier näher an der planaren Struktur als in **36c** mit $171.60(17)^\circ$. Die Bindungslänge der Pt-S-Bindung ist mit $2.2196(6) \text{ \AA}$ ein wenig länger als im tridentaten-Komplex, ebenso der Pt-N-Abstand mit $2.054(3) \text{ \AA}$. Allerdings ist die Pt-C-Bindung zum Carben mit $1.983(3) \text{ \AA}$ kürzer und liegt im Bereich anderer Pt-DMSO-Carben-Komplexe.^[164,165] Das erhaltene Rohprodukt wurde nochmals in DMSO

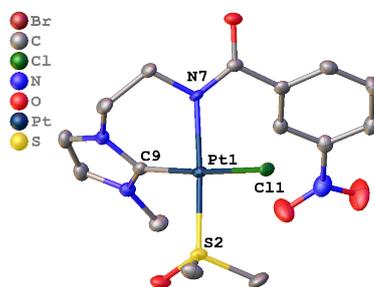
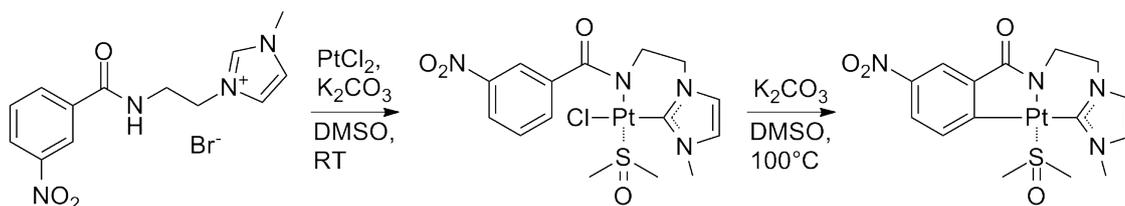


Abbildung 3.18.: Molekülstruktur des Zwischenproduktes von **36c**. Die Wasserstoffatome, die Chloroformmoleküle und das Bromatom sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

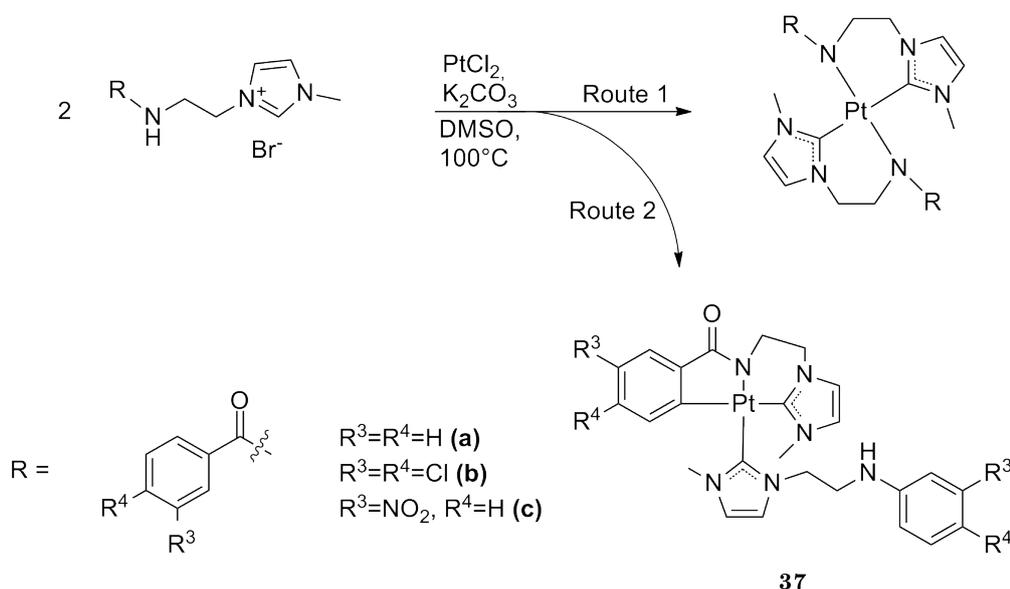
gelöst und mit Base bei 100°C für weitere 24 Stunden gerührt. Nach Isolierung und Aufarbeitung konnte wieder ein orange-gelber Feststoff erhalten werden. Das aufgenommene NMR-Spektrum zeigte, dass es abermals zu einer Orthometallierung gekommen ist. Somit ist anzunehmen, dass für die Deprotonierung des *ortho*-Wasserstoffatoms tatsächlich eine thermische Aktivierung erforderlich ist (Schema 3.15).



Schema 3.15: Synthese des Platin-DMSO-Komplexes **36c** mit bidentatem *N*-heterocyclischen Carben-Platin(II)-Komplex als Zwischenstufe.

3.3.2. Homoleptische-Komplexe

Da die Reaktion von einem Äquivalent von **23** in DMSO zu einem Platin-Komplex mit einem tridentaten *N*-heterocyclischen Carben (**36**) führte, wurde die Reaktion unter den selben Bedingungen mit zwei Äquivalenten der jeweiligen Liganden **23** durchgeführt. Es sollte untersucht werden, ob unter diesen Bedingungen ein Platin-Carben-Komplex mit zwei bidentaten *N*-heterocyclischen Carbenen gebildet werden würde (Schema 3.16, Route 1) oder ein Platin-Carben-Komplex mit einem tridentaten *N*-heterocyclischen Carben und einem monodentaten *N*-heterocyclischen Carben an der vierten Koordinationsstelle (Schema 3.16, Route 2, **37**).



Schema 3.16: Mögliche Reaktionen mit zwei Äquivalenten **23**

Aufgrund des Zwischenproduktes, welches bei Raumtemperatur gewonnen wurde, könnte man erwarten, dass hier zwei bidentate *N*-heterocyclische Carbene an das Platinatom binden, da die Deprotonierung des Arylringes erst bei höherer Temperatur und somit als letzter Schritt stattfindet. Bei der oben beschriebenen Reaktion mit zwei Äquivalenten von **23c** zeigt sich allerdings im ^1H -NMR-Spektrum deutlich, dass dies nicht der Fall ist. Bei 8.67 ppm findet sich ein Triplett, welches einer NH-Gruppe zugeordnet werden kann, das Proton einer zweiten NH-Gruppe ist nicht detektierbar. Im Bereich zwischen 6.5 und 8.5 ppm finden sich zehn Signale für elf Protonen aus den Aryl- und den Imidazoliumringen (Abbildung 3.19). Für zwei bidentate *N*-heterocyclische Carbene am Platinatom müssten es aber zwölf sein. Die Anzahl der einzelnen Signale in diesem Bereich sind auch

3. Ergebnisse und Diskussion

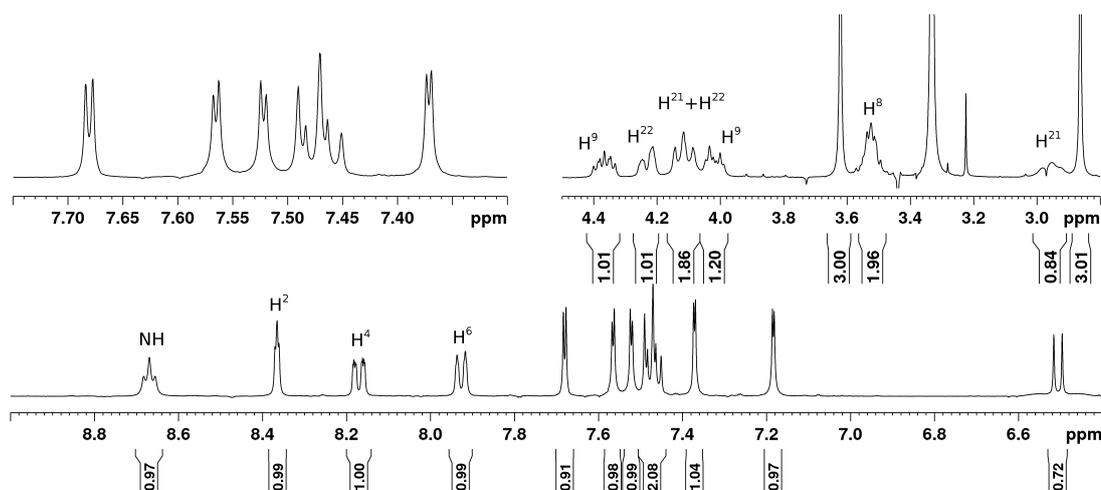


Abbildung 3.19.: Ausschnitte aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **37c** gemessen bei 300 K in DMSO-d_6 . Nummerierung siehe Abbildung 3.21.

ein Hinweis, dass die Reaktion nicht nach Route 1 verlaufen ist, da die Liganden symmetrisch sein sollten und somit weit weniger Signale zu beobachten wären. Auch im Bereich zwischen 2.8 und 4.4 ppm sind mehr Signale zu finden als bei einer symmetrischen Anordnung der Liganden zu erwarten wäre. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum finden sich bei 164.2 und 170.6 ppm zwei quarternäre Signale, die den NCN-Kohlenstoffatomen zugeordnet werden können, womit von der Bildung von zwei Carben-Bindungen ausgegangen werden kann. Abgesehen von den beiden Carben-Kohlenstoffen lassen sich im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum noch sieben weitere quarternäre Kohlenstoffatome beobachten. Für zwei bidentate *N*-heterocyclische Carben-Liganden müssten es aber acht bzw. vier quarternäre C-Atome sein, wenn die Symmetrie berücksichtigt wird. Durch $^1\text{H-}^{13}\text{C}$ -Korrelationsspektren können die Signale im Bereich von 6.5 ppm und 8.5 ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zugeordnet werden. Die Dubletts bei 7.19, 7.37, 7.52 und 7.57 ppm gehören zu den Imidazoliumringen. Die restlichen Signale für sieben Protonen sind von den Arylringen. Demnach fehlt bei einem Arylring ein Proton. Somit liegt der Verdacht nahe, dass sich ein tridentater *N*-heterocyclischer Carben-Ligand gebildet haben muss. Durch $^1\text{H-}^{13}\text{C}$ -HMBC-Korrelationsspektren lässt sich zeigen, dass das Proton der verbliebenen NH-Gruppe zu dem Liganden gehört, dessen Arylring nicht deprotoniert wurde (Abbildung 3.20).

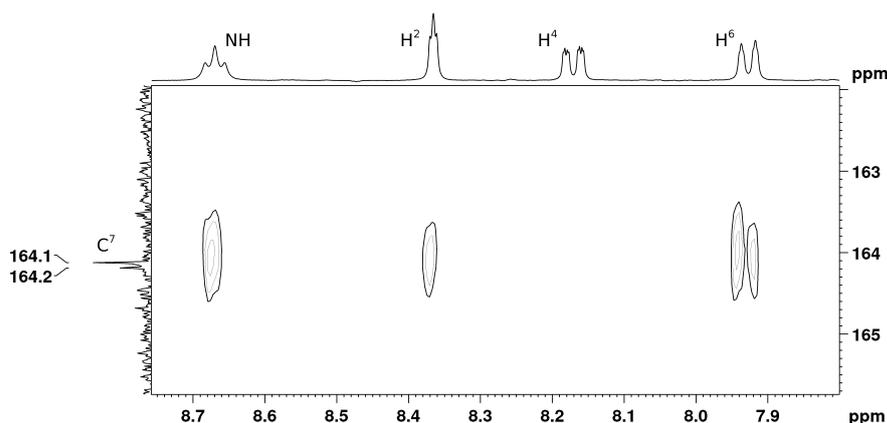


Abbildung 3.20.: Ausschnitt aus dem ^1H - ^{13}C -HMBC-Spektrum von **37c** gemessen bei 300 K in DMSO-d_6 . Nummerierung siehe Abbildung 3.21.

Folglich muss der deprotonierte Arylring zu dem selben Liganden gehören, der auch die deprotonierte NH-Gruppe hat, welcher dadurch zu einem tridentaten Liganden wird, ähnlich den Platin-DMSO-Carben-Komplexen **36**. Es ist also wahrscheinlich, dass sich ein Platin-Komplex mit einem tridentaten *N*-heterocyclischen Carben (Ligand A) und einem monodentaten *N*-heterocyclischen Carben (Ligand B) entstanden ist (**37**, Abbildung 3.21).

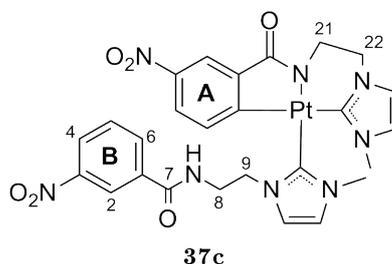


Abbildung 3.21.: Struktur von **37c** mit Nummerierung für die NMR-Zuordnung. **A**: Tridentater, dianionischer Carben-Ligand; **B**: Monodentater, neutraler Carben-Ligand.

Es konnten von dieser Verbindung auch Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden, welche die Vermutung bestätigen (Abbildung 3.22). Im Gegensatz zu den Platin-DMSO-Carben-Komplexen (**36**) kann in dem hier entstandenen Komplex im ^1H -NMR-Spektrum auch bei 300 K beide CH_2 -Gruppen des tridentanten Liganden beobachtet werden. Auch hier sind die Signale für die einzelnen Protonen der NCH_2 -Gruppe aufgespalten. Mit 2.95 und 4.12 ppm liegen sie wie bei dem entsprechenden DMSO-Komplex **36c** (2.81 und 4.37 ppm) ähnlich weit auseinander. Die Signale der Protonen der CH_2 -Imi-Gruppe erfahren im Gegensatz zum entsprechenden DMSO-

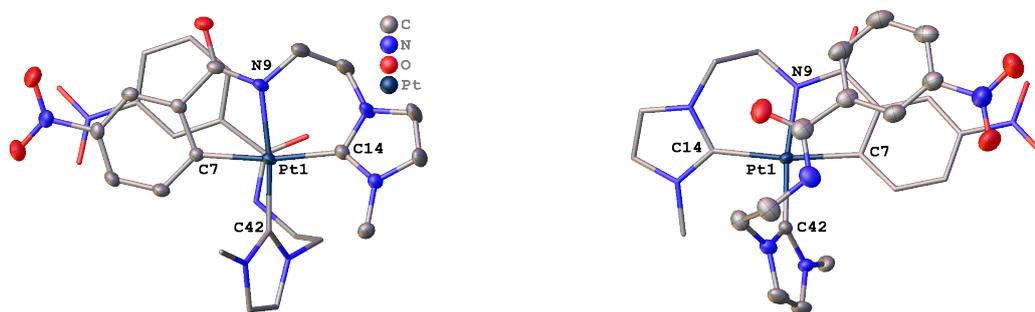


Abbildung 3.22.: Molekülstruktur von **37c** Links: Ligand A im Vordergrund. Rechts: Ligand B im Vordergrund. Die Wasserstoffatome und DMSO sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

Komplex ebenfalls eine Aufspaltung, sie finden sich bei 4.1 und 4.2 ppm. Die Signale der äquivalenten Protonen des monodentaten Liganden erfahren eine stärkere Aufspaltung, sie sind bei 4.1 und 4.4 ppm zu beobachten. Die Signale der Protonen der NCH₂-Gruppe erfahren hier nur eine geringe Aufspaltung und finden sich als Multipllett bei 3.5 ppm (Abbildung 3.19). Im ¹³C-DEPT 135-NMR-Spektrum sind alle C-Atome der Ethylenbrücke als sekundäre Kohlenstoffe erkennbar. Dieselben Beobachtungen kann auch bei den anderen Derivaten gemacht werden. Hier befinden sich ebenfalls sowohl ein tridentater- als auch ein monodentater *N*-heterocyclischer-Carben-Ligand am Platina-Atom. Der Austausch des DMSO-Liganden am Platin-Atom gegen einen monodentaten Carben-Liganden hat im ¹³C-NMR-Spektrum keine Auswirkung auf die Lage der Signale der Carben-Kohlenstoffatome der tridentanten Liganden. Sie sind weiterhin bei 171 ppm zu finden. Die Ausbeuten lagen zwischen 69 und 82 % (Tabelle 3.8).

Tabelle 3.8.: Ausbeuten und Vergleich der ¹³C-NMR-Signale der Carben-Kohlenstoff-Atome des tridentaten Liganden von **36** und **37**.

Derivat	Ausbeute [%]	36 ^a	37
a	69	173.4	172.7 ^b
b	82	171.4	171.9 ^a
c	71	171.7	170.6 ^b

a: Gemessen in CDCl₃; *b*: Gemessen in DMSO-d₆

In Abbildung 3.23 ist die Molekülstruktur vom phenylischen Derivat (**37a**) abgebildet, dieses bestätigt ebenfalls das Strukturmotiv. Die Verbindung **37a** kristallisiert in der Raumgruppe *P2*₁/*c* und enthält drei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle. Zwei der drei Moleküle bilden untereinander über die Sauerstoffatome der Liganden A Wasserstoffbrückenbindungen zu den H-Atomen der Amidfunktion der Liganden B aus und

es entsteht somit ein Dimer (Abbildung 3.24 links). Das dritte Molekül bildet mit einem identischen Molekül ebenfalls ein Dimer (Abbildung 3.24 rechts). Die Bindungslängen der Wasserstoffbrückenbindungen im heteromolekularen Dimer betragen 2.059 Å (O14-H96) bzw. 2.056 Å (O82-H62), im homomolekularen Dimer beträgt sie 2.023 Å (O31-H45).

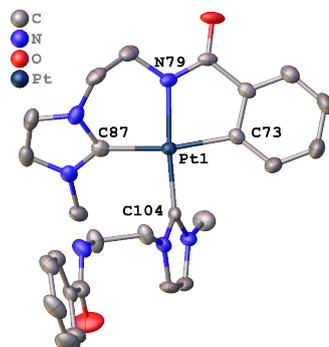


Abbildung 3.23.: Molekülstruktur von **37a**. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

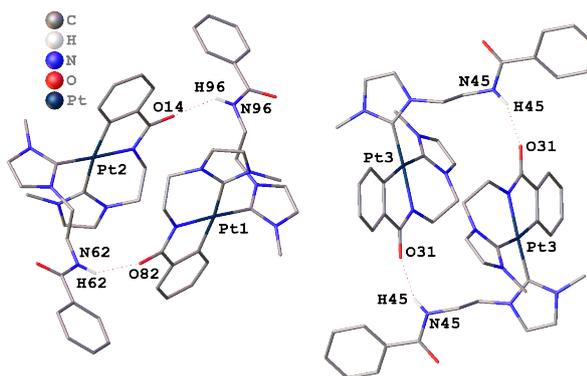


Abbildung 3.24.: Packung von **37a**. Links: Dimer aus zwei unterschiedlichen Molekülen (Pt1-Pt2). Rechts: Dimer aus zwei gleichem Molekülen (Pt3-Pt3). Zur besseren Übersicht sind nur die Wasserstoffatome der Wasserstoffbrückenbindungen dargestellt.

Das Nitro-Derivat (**c**) kristallisiert dagegen in der Raumgruppe $P2_1/n$ und enthält nur ein Molekül in der Elementarzelle, welches kein Dimer bildet. In allen drei Molekülen von **a** stehen die Phenylringe des Liganden B fast senkrecht zum Phenylring des Liganden A, die Winkel betragen 83.15° , 77.86° und 72.06° . Bei **c** stehen die beiden Arylringe annähernd parallel zueinander, was auf eine evtl. $\pi - \pi$ Wechselwirkung hindeuten und den gravieren Strukturunterschied zum Derivat **a** erklären könnte (Abbildung 3.25).

In beiden Strukturen ist das Platinatom verzerrt quadratisch-planar von den beiden Liganden koordiniert. Der N-Pt-NCN_A-Winkel ist in beiden Derivaten fast identisch.

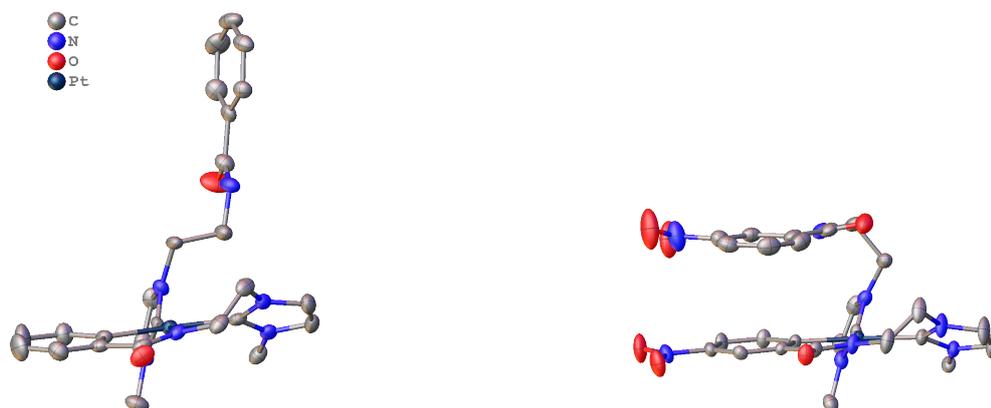


Abbildung 3.25.: Molekülstrukturen von **37a** und **c** zum Vergleich der Anordnungen der Liganden B. Links: Phenyl-Derivat **a**. Rechts: Nitro-Derivat **c**. Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht dargestellt. Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.

In **a** liegt dieser bei $89.5(2)^\circ$ und in **c** bei $90.2(1)^\circ$. Der N-Pt- C_{Aryl} -Winkel ist mit $80.4(2)^\circ$ (**a**) und $80.7(1)^\circ$ (**c**) ebenfalls sehr ähnlich. Ein wenig weiter auseinander sind die Winkel für C_{Aryl} -Pt- NCN_B mit $95.4(4)^\circ$ und $92.2(1)^\circ$ und NCN_A -Pt- NCN_B mit $94.7(2)^\circ$ bzw. $96.9(1)^\circ$ (Abbildung 3.22 und Abbildung 3.23), alle vier Winkel sind mit den entsprechenden Winkeln des DMSO-Komplexes (**36**) vergleichbar. Aber in der Planarität weicht ein Winkel deutlich von dem DMSO-Komplex ab. Während die Winkel N-Pt- NCN_B mit $175.8(2)^\circ$ bzw. $172.8(1)^\circ$ in etwa mit dem DMSO-Komplex ($171.6(2)^\circ$) übereinstimmen, liegt das Platinatom mit $169.9(2)^\circ$ bzw. $170.9(1)^\circ$ für C_{Aryl} -Pt- NCN_A näher an der Planarität als im DMSO-Komplex ($161.5(3)^\circ$). Der Austausch des DMSO gegen den zweiten Carben-Liganden führt zu keiner großen Änderung der bestehenden Bindungslängen zum Platin (Tabelle 3.9). Die Bindung zum zweiten Carben-Liganden ist in beiden Verbindungen mit $1.980(4) \text{ \AA}$ (**37a**) bzw. $1.987(3) \text{ \AA}$ (**37c**) in etwa gleich lang und, wie zu erwarten, mit $2.207(2) \text{ \AA}$ kürzer als zum Schwefel-Atom des DMSO-Komplexes.

Das Phenyl- und das Dichlor-Derivat zeigen, nach Anregung durch UV-Licht der Wellenlängen 254 und 366 nm, jeweils eine gelbe Lumineszenz. Das Nitro-Derivat zeigt dagegen keine.

Es wurde auch untersucht, ob die DMSO-Komplexe (**36**) nachträglich zu den homoleptischen Komplexen weiterverarbeitet werden können. Dazu wurden nach dem Abfiltrieren des vorhandenen Feststoffes dem Filtrat nochmal K_2CO_3 zugegeben und nach kurzem Rühren ein weiteres Äquivalent von **23** zugesetzt. Die Mischung wurde dann für weitere 24 Stunden bei $100^\circ C$ gerührt. Nach Isolierung konnte durch NMR-Spektroskopie die Bildung der homoleptischen Komplexe nachgewiesen werden.

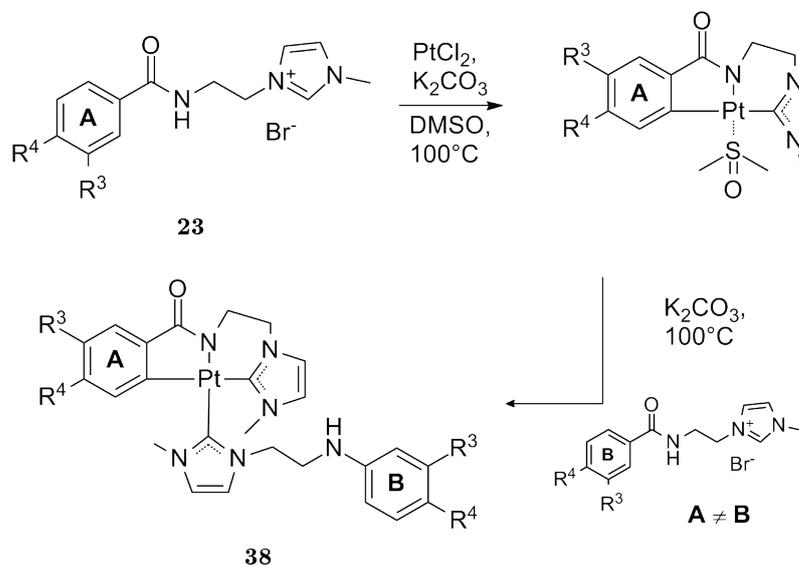
3. Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 3.9.: Vergleich von ausgewählten Winkeln und Längen von **37** und **36**.

37a		37c		36c	
Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]	Atome	Winkel [°]
N79-Pt1-C87	89.5(2)	N9-Pt1-C14	90.2(1)	N1-Pt1-C12	88.1(3)
N79-Pt1-C73	80.4(2)	N9-Pt1-C7	80.7(1)	N1-Pt1-C1	81.2(2)
C73-Pt1-C104	95.4(2)	C7-Pt1-C42	92.2(1)	C1-Pt1-S1	94.6(2)
C104-Pt1-C87	94.7(2)	C42-Pt1-C14	96.9(1)	S1-Pt1-C12	97.8(2)
N79-Pt1-C104	175.8(2)	N9-Pt1-C42	172.8(1)	N1-Pt1-S1	171.60(17)
C87-Pt1-C73	169.9(2)	C14-Pt1-C7	170.9(1)	C12-Pt1-C1	161.5(3)
Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]	Bindung	Länge [Å]
Pt1-N79	2.053(4)	Pt1-N9	2.052(3)	Pt1-N1	2.026(6)
Pt1-C87	2.045(5)	Pt1-C14	2.045(3)	Pt1-C12	2.052(7)
Pt1-C104	1.980(4)	Pt1-C42	1.987(3)	Pt1-S1	2.207(2)
Pt1-C73	2.046(5)	Pt1-C7	2.027(3)	Pt1-C1	2.050(7)

3.3.3. Heteroleptische-Komplexe

Durch die Erkenntnis, dass sich der DMSO-Ligand gegen andere Carben-Liganden austauschen lässt, wurden alle Permutationen mit den drei Liganden **23** als heteroleptische Biscarbene (**38**) hergestellt (Schema 3.17).



Schema 3.17: Synthese der heteroleptischen Pt-Carben-Komplexe.

Um keine Vermischung zu erhalten, wurde zuerst ein Äquivalent eines Liganden wie oben beschrieben mit PtCl_2 und K_2CO_3 in DMSO umgesetzt. Nach dem Filtrieren wurde

dem Filtrat Base und nach kurzer Zeit ein Äquivalent eines anderen Liganden zugesetzt. Nach weiteren 24 Stunden bei 100 °C wurden die Produkte isoliert und aufgearbeitet, es konnten so alle sechs Permutationen erfolgreich in Ausbeuten von 69 – 87 % dargestellt werden (Tabelle 3.10). Alle sechs Verbindungen konnten NMR-spektroskopisch analysiert und die Signale vollständig zugeordnet werden.

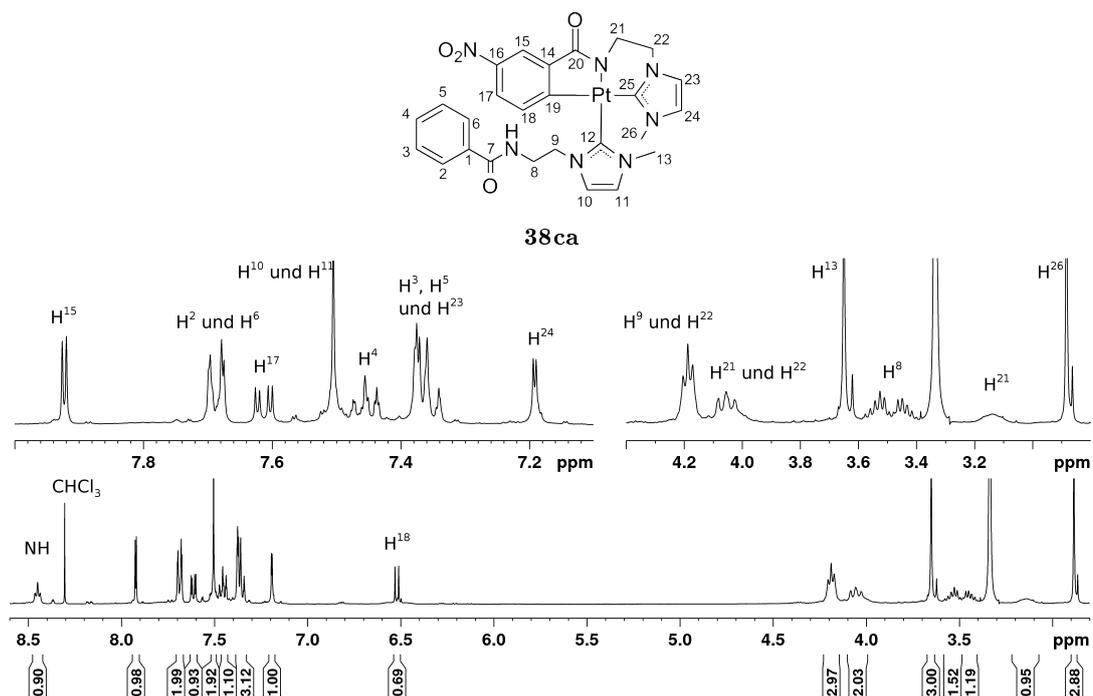
Tabelle 3.10.: Ausbeuten der synthetisierten heteroleptischen Pt-Carben-Komplexe (**38**).

Ligand		Kennung	Ausbeute [%]
A	B		
$R^3=R^4=H$	$R^3=R^4=Cl$	38ab	75
	$R^3=NO_2, R^4=H$	38ac	86
$R^3=R^4=Cl$	$R^3=R^4=H$	38ba	71
	$R^3=NO_2, R^4=H$	38bc	83
$R^3=NO_2, R^4=H$	$R^3=R^4=H$	38ca	87
	$R^3=R^4=Cl$	38cb	69

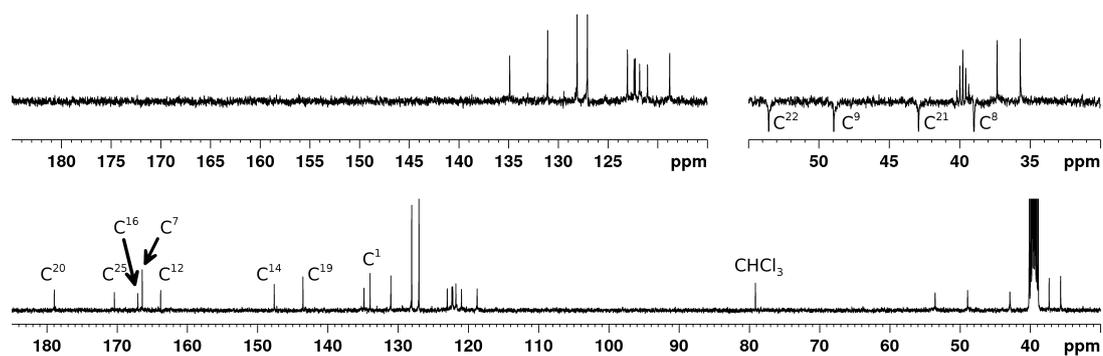
Wie schon bei den homoleptischen Komplexen sind auch hier im 1H -NMR-Spektrum, am Beispiel von **38ca**, für den Aromaten von Ligand A nur drei Protonen detektierbar (6.52, 7.61 und 7.92 ppm), auch die vier Protonen der beiden Imidazoliumringe sind bei 7.19, 7.33–7.39 und 7.51 ppm zu finden. Weitere fünf Protonen sind in den drei Multipletts bei 7.33–7.39 und 7.43–7.46 und 7.66–7.70 ppm zu finden, welche dem Phenylring des Liganden B zugeordnet werden können. Außerdem findet sich bei 8.45 ppm ein Triplett, welches der NH-Gruppe zugeordnet werden kann. Somit hat bei dem zweiten Liganden keine *ortho*-Metallierung stattgefunden. Das NCN-Proton ist nicht detektierbar, was auf eine Carben-Bildung schließen lässt (Abbildung 3.26). Die beiden CH_2 -Gruppen der Ethylenbrücke des Liganden A sind, ebenso wie bei den homoleptischen Komplexen, auch bei 300 K sichtbar. Die Signale der Protonen der CH_2 -Gruppen der Ethylenbrücke des Liganden B sind ebenso aufgespalten wie die des Liganden B in den homoleptischen Komplexen, was auch auf eine Koordinierung des Liganden B an das Platin-Atom schließen lässt.

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum ist die Bildung von zwei Carbenen erkennbar. Das Signal des Carben-C-Atoms des Liganden A bei findet sich 170.4 ppm und bei 163.8 ppm das des Liganden B (Abbildung 3.27). Insgesamt finden sich acht Signale für quarternäre C-Atome im Spektrum. Neben den beiden Carbenkohlenstoffatomen sind das die Kohlenstoffatome der beiden Carbonylgruppen bei 178.9 und 166.4 ppm sowie die drei des Aroylringes des Liganden A bei 167.0 (C^{26}), 147.9 (C^{14}) und 143.5 (C^{19}). Das letzte quarternäre Signal ist das des ipso-C-Atoms (C^1) des Liganden B bei 134.0 ppm. Somit

3. Ergebnisse und Diskussion



lässt sich auch hier bestätigen, dass im Liganden B keine Orthometallierung stattgefunden hat. Ebenso wie im homoleptischen Komplex sind auch hier alle CH_2 -Gruppen bei 300 K im ^{13}C -DEPT 135-NMR-Spektrum als solche detektierbar.



Die Signale der Carbenkohlenstoffatome der Liganden A und B sind bei den Komplexen **38ab** und **ac** im Vergleich zu den anderen vier Komplexen um ca. zwei ppm weiter

3. Ergebnisse und Diskussion

ins tiefe Feld verschoben. Der Ligand A scheint für die Lage der Carbenkohlenstoffatome verantwortlich zu sein. So finden sich die Signale für beide Carben-C-Atome sowohl in **38ab** als auch in **ac** bei 172 bzw. 166 ppm, was mit den Werten in dem vergleichbaren homoleptischen Komplex **37a** übereinstimmt. Dagegen stimmen die Lagen der Carben-C-Atome in **38ca** und **cb** mit denen im homoleptischen Komplex **37c** überein (Tabelle 3.11).

Tabelle 3.11.: Vergleich der NMR-Signale der Carben-Kohlenstoffatome von **37** und **38**, gemessen bei 300 K in DMSO-d₆.

Hetero-Komplexe			Homo-Komplexe		
Verbindung	Ligand A	Ligand B	Verbindung	Ligand A	Ligand B
38ab	172.7	166.1	37a	172.7	166.0
38ac	172.2	166.2			
38ba	170.2	164.0	37b^a	171.9	165.6
38bc	170.5	164.4			
38ca	170.4	163.8	37c	170.6	164.1
38cb	170.6	164.2			

a: Gemessen in CDCl₃

Das Phenyl-Nitro-Derivat **ab**, in dem das Phenyl-Imidazolium als tridentater Carben-Ligand und das Dichlor-Imidazolium als monodentater Carben-Ligand vorliegt, zeigt, unter Anregung mit UV-Licht der Wellenlängen 254 und 366 nm, eine blaue Lumineszenz. Das entsprechende Gegenstück, das Dichlor-Phenyl-Derivat **ba** zeigt gelbe Lumineszenz. Das Phenyl-Nitro-Derivat **ac** zeigt, ebenso wie das Nitro-Phenyl-Derivat **ca**, keine Lumineszenz unter UV-Licht. Das Dichlor-Nitro-Derivat **bc** zeigt ebenfalls keine Lumineszenz bei den Wellenlängen 254 und 366 nm, wohl aber das Pendant **cb**. Dieses zeigt eine orangene Lumineszenz. Weitere Studien zu diesen Lumineszenzen wurde aus Zeitgründen ebenfalls nicht durchgeführt.

3.4. Biologische Untersuchungen

Die Gold-Verbindungen **25a**, **b**, **c** und **d** konnten aus der Bibliothek der synthetisierten Verbindungen zu einem Kooperationspartner für biologische Studien verschickt werden (Abbildung 3.28). Die *in vitro* Studien wurden von Prof. Dr. Angela Casini und ihren Kollegen an der Universität von Groningen in den Niederlanden durchgeführt. Dabei wurden diese Substanzen auf ihre inhibierende Wirkung auf das PARP-1 Enzym getestet.

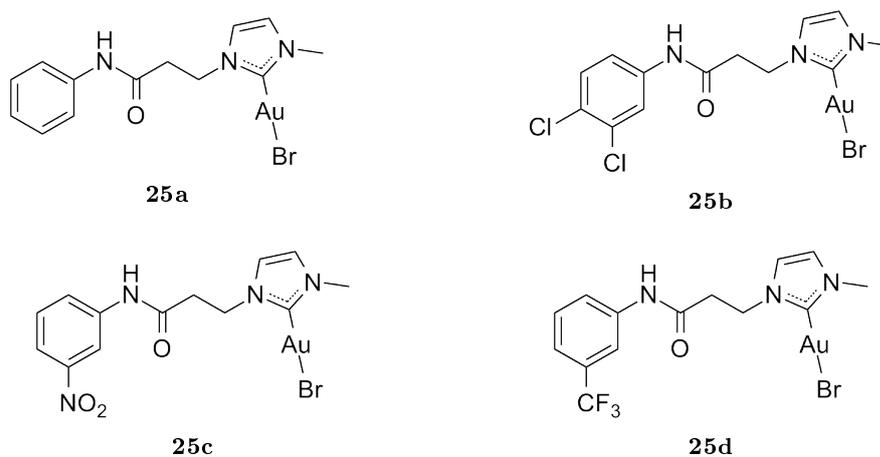


Abbildung 3.28.: Für die biologischen Studien eingesetzte Gold-Verbindungen.

Für die Analyse wurde aufgereinigtes PARP-1 mit verschiedenen Konzentrationen der verwendeten Verbindungen für eine Stunde bei Raumtemperatur inkubiert. Die PARP-1-Aktivität wurde dann mit dem *HT Universal Colorimetric PARP Assay Kit* der Firma Trevigen (Gaithersburg, MD, USA)^[169] bestimmt. Dabei wird in einem 96-mikrotiter-Streifen die Inkorporation von biotinylierter Poly(ADP-ribose) auf Histone-Proteine gemessen. Als Enzym-Quelle wurde entweder ein Rekombinant aus humanem PARP-1 oder ein Aliquot eines Protein-Zell-Extrakts (50 μg) verwendet. 3-Aminobenzamid wurde als Kontroll-Inhibitor verwendet, welches in dem Test-Kit bereit gestellt war. Parallel wurden immer zwei Kontrollen durchgeführt: Zum einen eine positive Aktivitätskontrolle für PARP-1 ohne Inhibitor, welche den 100 % Aktivitätspunkt als Referenz bildet. Zum anderen die negative Kontrolle, ohne PARP-1, um die Hintergrundabsorption zu bestimmen. Die endgültige Reaktionsmischung (50 μL) wurde mit TACS-Sapphire, eine Meerrettichperoxidase als kolorimetrisches Substrat, behandelt und in Dunkelheit für 30 Minuten inkubiert. Die Absorption wurde bei 630 nm nach 30 Minuten gemessen. Die IC_{50} -Werte dieser Studie sind in Abbildung 3.29 dargestellt und zeigen eine Wirksamkeit

aller getesteten Verbindungen.

Die Werte liegen im unteren nanomolaren Bereich und sind weit effektiver als 3-Amino-

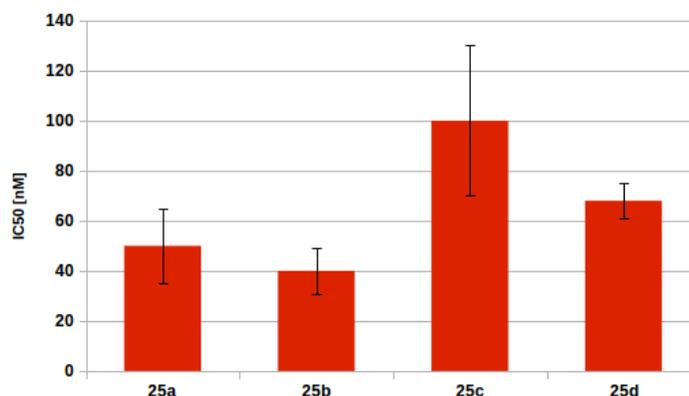


Abbildung 3.29.: In der *in vitro*-Studie ermittelte IC₅₀-Werte, gemessen nach 30 Minuten Inkubationszeit.

benzamid welches einen IC₅₀-Wert von 33 μ M hat. Die beste Wirkung haben das Dichlor- (**25b**) und das Phenyl-Derivat (**25a**) mit einem IC₅₀-Wert von 40 nM (\pm 9) bzw. 50 nM (\pm 15) und sind damit mehr als bzw. genau doppelt so wirksam wie das Nitro-Derivat (**25c**), welches mit einem IC₅₀-Wert von 100 nM (\pm 30) die niedrigste Wirksamkeit besitzt. Das Trifluormethyl-Derivat (**25d**) weist einen IC₅₀-Wert von 68 nM (\pm 7) auf. Die Studie zeigt, dass es mit dem Aryl-Strukturmotiv, in dem das Amid über den Stickstoff an den Arylring gebunden ist, auch zu einer Inhibierung des PARP-Enzyms kommt. Ob dieses Motiv generell eine bessere Wirkung als das entsprechende Aroyl-Motiv hat, kann nicht bestimmt werden. Dafür müssten noch Vergleichsstudien mit den entsprechenden Gold-Aroyl-Verbindungen (**26**) durchgeführt werden.

4. Fazit und Ausblick

Die Synthese der Methyl-Imidazoliumsalze mit arylischen und aroylischen Strukturmotiv als Liganden für die Umsetzung mit Übergangsmetallverbindungen konnte erfolgreich durchgeführt werden. Die Ausbeuten lagen für alle Verbindungen im guten bis sehr guten Bereich. Die Komplexierung der Imidazoliumbromide mit Gold konnten in einer direkten Umsetzung mit Tetrahydrothiophengold(I)chlorid erfolgreich durchgeführt werden. Bei der Synthese der *N*-Aryl-Gold-Komplexe konnte bei Temperaturen oberhalb von 105 °C eine Wasserstoffeliminierung in der Ethylenbrücke beobachtet werden. Generell sollten die Reaktionsbedingungen bei der Synthese der Gold-Komplexe noch weiter optimiert werden, um die Ausbeuten, besonders die des CF₃-Derivats **25d**, zu steigern. Es hat sich gezeigt, dass die Imidazoliumbromide nicht erfolgreich in die Ruthenium- und Rhodium-Komplexe überführt werden konnten, deshalb mussten diese in einer Metathesereaktion in die entsprechenden Tetraphenylboratsalze umgesetzt werden. Anschließend konnten dann über eine Transmetallierung mit Silber die entsprechenden Ruthenium- bzw. Rhodium-Komplexe hergestellt werden. Dabei war die Zugabe von Tetramethylammoniumchlorid als Chloridquelle nötig, um die gewünschten Produkte zu erhalten. Die Silber-Carben-Zwischenstufen konnten nicht isoliert und charakterisiert werden, da sich alle Silberverbindungen als instabil erwiesen haben. Deshalb wurden alle Transmetallierungsreaktionen *in situ* über die Silber-Zwischenstufe ohne Isolierung durchgeführt. Durch Anpassung der Reaktionsbedingungen könnten evtl. die Silber-Carbene isoliert und charakterisiert werden.

Die Umsetzung zu den monodentaten Platin-Biscarbenen konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden. Stattdessen bildeten sich mit den Aroyl-Imidazoliumbromiden bisher noch nicht beschriebene *N*-heterocyclische Biscarben-Platin(II)-Komplexe, welche zum einen einen dianionischen tridentaten Carben-Liganden enthalten und zum anderen einen monodentaten Carben-Liganden. Dabei sind sowohl homoleptische, als auch heteroleptische Biscarben-Komplexe möglich. Es ist gelungen die dianionischen tridentaten Carben-Platin(II)-Komplexen als Monocarbene mit DMSO als zweiten Liganden zu isolieren und zu charakterisieren. Desweiteren konnte gezeigt werden, dass sich der DMSO-Ligand gegen weitere, stärkere Liganden austauschen lässt. Dies eröffnet

die Möglichkeit zu einer ganzen Reihe von dianionischen tridentaten Carben-Platin(II)-Komplexen. Mit der Tatsache, dass bei den dianionischen tridentaten Carben-Liganden die Ausbildung der dritten Koordination thermisch bedingt ist, könnten evtl. bidentate Biscarben-Platin(II)-Komplexe erzeugt werden. Durch weitere Optimierungen könnten vielleicht auch die monodentaten Platin-Biscarben hergestellt werden.

Die Aryl-Goldcarben-Komplexe konnten erfolgreich auf ihre inhibierende Wirkung auf PAPR-1 getestet werden. Für vergleichbare Studien sollten die entsprechenden Aryl-Goldcarben-Komplexe ebenfalls getestet werden. Auch sollten auch die Ruthenium- und Rhodiumcarben-Komplexe getestet werden. Besonders interessant könnten die neuen *N*-heterocyclischen Biscarben-Platin(II)-Komplexe sein, da hier die Möglichkeit bestehen könnte, Platin-Komplexe zu testen, welche gleichzeitig einen Liganden mit einem Aryl-Motiv und einen Liganden mit einem Aryl-Motiv besitzen. Desweiteren wäre eine Umsetzung der Aryl-Imidazoliumsalze mit Gold(III) interessant, da Gold(III) im Komplex, wie Platin(II), eine quadratisch planare Konfiguration bevorzugt und biologisch aktiv ist.

Der Goldcarben-Komplexe **25b** sowie die orthometallierten Platin-Komplexe **36b**, **37a**, **37b**, **38ab**, **38ba** und **38cb** zeigen bei Bestrahlung mit UV-Licht von 254 und 366 nm Wellenlänge Lumineszenz. Diese sollte weiter untersucht werden, besonders im Hinblick auf eine potentielle Verwendung der Komplexe für biologische Anwendungen, da man mit dieser Lumineszenz unter einem Fluoreszenzmikroskop evtl. den Weg der Carben-Komplexe verfolgen könnte.

5. Experimenteller Teil

5.1. Allgemeine Angaben

Die verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel wurden entweder im Chemikalienhandel erworben oder lagen im Arbeitskreis vor. Alle Chemikalien wurden ohne weitere Behandlung verwendet. Alle Synthesen wurden an Luft und, soweit nicht anders angegeben, an Licht durchgeführt.

NMR-Spektroskopie

Die Messung der NMR-Spektren erfolgte an einem Bruker Avance III 600 (600 MHz) sowie einem Bruker Avance 400 (400 MHz). Die chemische Verschiebung δ wird in ppm, bezogen auf das jeweils verwendete Lösungsmittel als internen Standard, angegeben. Soweit nicht anders angegeben sind alle Messung bei 300 K durchgeführt worden. Die Multiplizität der Signale wird durch die Symbole s (Singulett), bs (breites Singulett), d (Dublett), t (Triplet), bd (breites Dublett), q (Quartett), dd (Dublett von Dublett), ddd (Dublett von Dublett von Dublett), dt (Dublett von Triplet), sept (Septett) und m (Multipllett) angegeben. Um die Zuordnung zu verdeutlichen, wurden die Positionen der Atome durchnummeriert. Diese Nummerierung stimmt nicht unbedingt mit der IUPAC-Nomenklatur überein.

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden entweder an der Bergischen Universität Wuppertal mit einem Mikroelementar Analysator Vario El II (CHNS) gemessen oder an der Technischen Universität Dortmund.

Massenspektrometrie

Die ESI-Massenspektren wurden an einem Bruker Daltonics MicroTOF im positiven oder negativen Modus mit hochaufgelöster Elektronensprayionisation Massenspektrometrie aufgenommen. Die Verbindungen wurden dazu in Acetonitril oder Wasser gelöst.

Röntgenkristallographie

Die Röntgenbeugungsanalyse wurde bei tiefen Temperaturen mit einem Oxford Diffraction Gemini E Ultra Diffraktometer [Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), ausgestattet mit einem EOS CCD Flächendetektor und einem Vier-Kreis-Kappa-Goniometer, durchgeführt. Datenintegration, Skalierung und empirische Absorptionkorrektur wurden mit dem Programm CrysAlis Pro^[170] vorgenommen. Die Strukturlösung erfolgte mit Patterson oder direkten Methoden und wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert. Alle Atome außer den Wasserstoffatomen wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatomlagen wurden aus der Geometrie der Umgebung berechnet und bei jedem Verfeinerungszyklus neu angepasst. Alle Berechnungen wurden mit dem Programm Olex2^[171] ausgeführt.

Einige Verbindungen wurden durch Prof. Dr. Christian W. Lehmann bzw. Jörg Rust am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr gemessen. Röntgenbeugungsdaten wurden bei 100 K auf einem Bruker-AXS Kappa Mach3 APEX-II Diffraktometer ausgestattet mit einer ImS Anode zur Erzeugung der Röntgenstrahlung und einem Incoatec Helios Spiegel als Monochromator gesammelt. Die Datensammlung wurde mit APEX2 (Bruker AXS, 2005-2013) durchgeführt, die Datenreduktion mit SAINT Software (Bruker AXS, 2004). Die Absorptionskorrektur wurden mit SADABS (Bruker AXS, 2012) durchgeführt. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden und wurde nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 verfeinert. Alle Atome außer den Wasserstoffatomen wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden an idealisierte Positionen platziert und verfeinert.

Alle Daten zu den Kristallstrukturen befinden sich im Anhang.

5.2. Synthese der Imidazolium-Liganden

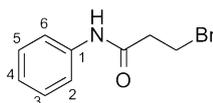
5.2.1. *N*-Aryl-Imidazolium-Liganden

5.2.1.1. Bromethylamid-Verbindungen

1.2 Äquivalente (21.94 mmol) des Anilins wurden bei Raumtemperatur in 30 mL Eisessig gelöst und tropfenweise mit einem Äquivalent (18.28 mmol) 3-Brompropionylchlorid versetzt. Anschließend wurden fünf Äquivalente (91.41 mmol, 22.9 mL) 4 M Natriumacetat in Wasser hinzugegeben und die Lösung bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde nach 90 Minuten auf 150 mL Wasser gegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an Luft getrocknet.

3-Brom-*N*-phenylpropanamid (18a)

Es wurde ein farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 95 % (17.35 mmol, 3.96 g) erhalten.

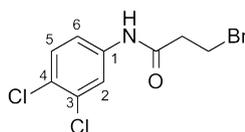


$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 600 MHz): δ [ppm] = 10.05 (s, 1H, NH), 7.59 (d, 2H, $^3J_{1H-1H}$ = 7.71 Hz, H² und H⁶), 7.30 (t, 2H, $^3J_{1H-1H}$ = 7.94 Hz, H³ und H⁵), 7.05 (t, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 7.36 Hz, H⁴), 3.73 (t, 2H, $^3J_{1H-1H}$ = 6.42 Hz, CH₂-Br), 3.04 (t, 2H, $^3J_{1H-1H}$ = 6.42 Hz, CH₂-CO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 151 MHz): δ [ppm] = 168.2 (C=O), 139.0 (C¹), 128.7 (C³ und C⁵), 123.3 (C⁴), 119.1 (C² und C⁶), 39.4 (CH₂-CO), 29.2 (CH₂-Br).

3-Brom-*N*-(3,4-dichlorphenyl)propanamid (18b)

Es wurde ein grauer Feststoff mit einer Ausbeute von 89 % (8.86 mmol, 2.63 g) erhalten.

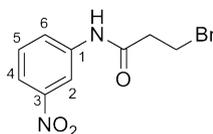


$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): δ [ppm] = 7.74 (d, 1H, $^4J_{1H-1H} = 2.25$ Hz, H²), 7.68 (s, 1H, NH), 7.35 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 8.58$ Hz, H⁵), 7.32 (dd, 1H, $^3J_{1H-1H} = 8.58$ Hz, $^4J_{1H-1H} = 2.25$ Hz, H⁶), 3.68 (t, 2H, $^3J_{1H-1H} = 6.50$ Hz, CH₂-Br), 2.93 (t, 2H, $^3J_{1H-1H} = 6.50$ Hz, CH₂-CO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz): δ [ppm] = 168.3 (C=O), 136.7 (C¹), 132.8 (C³), 130.5 (C⁵), 128.0 (C⁴), 121.9 (C²), 119.4 (C⁶), 40.4 (CH₂-CO), 26.7 (CH₂-Br).

3-Brom-*N*-(3-nitrophenyl)propanamid (18c)

Es wurde ein gelb-brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 85 % (14.10 mmol, 3.85 g) erhalten.

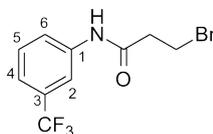


$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): δ [ppm] = 8.43 (t, 1H, $^4J_{1H-1H} = 1.81$ Hz, H²), 8.21 (s, 1H, NH), 7.94 (m, 2H, H⁴ und H⁶), 7.47 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 8.20$ Hz, H⁵), 3.71 (t, 2H, $^3J_{1H-1H} = 6.44$ Hz, CH₂-Br), 3.04 (t, 2H, $^3J_{1H-1H} = 6.44$ Hz, CH₂-CO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz): δ [ppm] = 168.9 (C=O), 148.4 (C³), 138.5 (C¹), 129.9 (C⁵), 125.9 (C⁶), 119.2 (C⁴), 114.9 (C²), 40.3 (CH₂-CO), 26.6 (CH₂-Br).

3-Brom-*N*-(3-(trifluormethyl)phenyl)propanamid (18d)

Es wurde ein beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 83 % (27.42 mmol, 8.12 g) erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 8.15 (s, 1H, NH), 7.84 (s, 1H, H²), 7.71 (d, $^3J_{1H-1H} = 7.80$ Hz, H⁶), 7.42 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 14.68$ Hz, 15.60 Hz, H⁵), 7.38 (d,

^1H , $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 7.78$ Hz, H^4), 3.70 (t, 2H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 6.44$ Hz, $\text{CH}_2\text{-Br}$), 2.99 (t, 2H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 6.44$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CO}$).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ [ppm] = 168.8 (C=O), 137.9 (C^1), 131.3 (q, $^2J_{13\text{C}-19\text{F}} = 32.9$ Hz, C^3), 129.6 (C^5), 123.7 (q, $^1J_{13\text{C}-19\text{F}} = 272.70$ Hz, CF_3), 123.4 (C^6), 121.3 (q, $^3J_{13\text{C}-19\text{F}} = 3.6$ Hz, C^4), 117.00 (q, $^3J_{13\text{C}-19\text{F}} = 3.6$ Hz, C^2), 40.3 ($\text{CH}_2\text{-CO}$), 26.7 ($\text{CH}_2\text{-Br}$).

^{19}F -NMR (CDCl_3 , 376 MHz): δ [ppm] = -62.78 (s, 3F, CF_3).

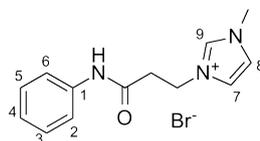
5.2.1.2. Imidazoliumsalze

Imidazoliumbromide

Ein Äquivalent (7.91 mmol) des Bromethylamids wurde in Toluol gelöst und mit 1.2 Äquivalenten (9.49 mmol) Methylimidazol versetzt. Die Mischung wurde für 17 - 72 Stunden unter Rückfluss gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und an Luft getrocknet.

1-Methyl-3-(*N*-phenylaminocarbonyl)ethylimidazoliumbromid (19a)

Nach 18 Stunden wurde ein grauer Feststoff mit einer Ausbeute von 84 % (6.64 mmol, 2.06 g) erhalten.

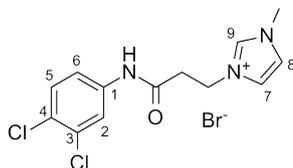


^1H -NMR (DMSO-d_6 , 600 MHz): δ [ppm] = 10.19 (s, 1H, NH), 9.19 (s, 1H, H^9), 7.79 (t, 1H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 1.73$ Hz, H^7), 7.69 (t, 1H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 1.73$ Hz, H^8), 7.58 (d, 2H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 8.22$ Hz, H^2 und H^6), 7.29 (t, 2H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 7.92$ Hz, H^3 und H^5), 7.04 (t, 1H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 7.32$ Hz, H^4), 4.47 (t, 2H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 6.41$ Hz, $\text{CH}_2\text{-N}$), 3.85 (s, 3H, Me), 3.00 (t, 2H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 6.41$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CO}$).

^{13}C -NMR (DMSO-d_6 , 151 MHz): δ [ppm] = 167.8 (C=O), 138.7 (C^1), 136.9 (C^9), 128.6 (C^3 und C^5), 123.4 (C^8), 123.3 (C^4), 122.5 (C^7), 119.2 (C^2 und C^6), 44.9 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 35.8 ($\text{CH}_2\text{-CO}$), 35.7 (Me).

1-Methyl-3-(*N*-(3,4-dichlorphenyl)aminocarbonyl)ethylimidazoliumbromid (19b)

Nach 17 Stunden wurde ein farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 91 % (1.33 mmol, 504 mg) erhalten.

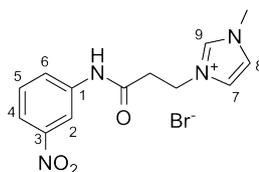


$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ [ppm] = 10.58 (s, 1H, NH), 9.19 (s, 1H, H⁹), 8.01 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 2.56$ Hz, H²), 7.79 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.64$ Hz, H⁷), 7.69 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.64$ Hz, H⁸), 7.56 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 8.80$ Hz, H⁵), 7.49 (dd, 1H, $^3J_{1H-1H} = 8.80$ Hz, $^4J_{1H-1H} = 2.34$ Hz, H⁶), 4.47 (t, 2H, $^3J_{1H-1H} = 6.29$ Hz, CH₂-N), 3.85 (s, 3H, Me), 3.03 (t, 2H, $^3J_{1H-1H} = 6.29$ Hz, CH₂-CO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 101 MHz): δ [ppm] = 168.5 (C=O), 138.8 (C¹), 137.0 (C⁹), 130.9 (C³), 130.6 (C⁵), 124.7 (C⁴), 123.4 (C⁸), 122.4 (C⁷), 120.3 (C²), 119.1 (C⁶), 44.7 (CH₂-N), 35.9 (CH₂-CO), 35.7 (Me).

1-Methyl-3-(*N*-(3-nitrophenyl)aminocarbonyl)ethylimidazoliumbromid (19c)

Nach 18 Stunden wurde ein hellgrauer Feststoff mit einer Ausbeute von 96 % (1.41 mmol, 502 mg) erhalten.



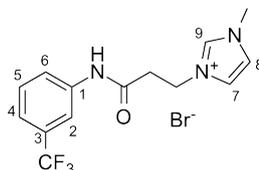
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ [ppm] = 10.72 (s, 1H, NH), 9.19 (s, 1H, H⁹), 8.65 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.98$ Hz, H²), 7.91 (dd, 1H, $^3J_{1H-1H} = 8.16$ Hz, $^4J_{1H-1H} = 2.10$ Hz, H⁴), 7.88 (dd, 1H, $^3J_{1H-1H} = 8.16$ Hz, $^4J_{1H-1H} = 1.52$ Hz, H⁶), 7.80 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.63$ Hz, H⁷), 7.69 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.63$ Hz, H⁸), 7.61 (t, 1H, $^3J_{1H-1H}$

= 8.28 Hz, H⁵), 4.49 (t, 2H, ³J_{1H-1H} = 6.22 Hz, CH₂-N), 3.85 (s, 3H, Me), 3.05 (t, 2H, CH₂-CO).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 101 MHz): δ [ppm] = 168.8 (C=O), 147.9 (C³), 139.8 (C¹), 137.0 (C⁹), 130.2 (C⁵), 125.0 (C⁶), 123.5 (C⁸), 122.4 (C⁷), 117.9 (C⁴), 113.2 (C²), 44.6 (CH₂-N), 35.8 (CH₂-CO), 35.7 (Me).

1-Methyl-3-(*N*-(3-trifluormethylphenyl)aminocarbonyl)ethylimidazoliumbromid (19d)

Nach 72 Stunden wurde ein farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 93 % (1.61 mmol, 610 mg) erhalten.



¹H-NMR (DMSO-d₆, 400 MHz): δ [ppm] = 10.60 (s, 1H, NH), 9.20 (s, 1H, H⁹), 8.12 (s, 1H, H²), 7.81 (t, 1H, ³J_{1H-1H} = 1.80 Hz, H⁷), 7.77 (bd, 1H, ³J_{1H-1H} = 8.55 Hz, H⁴), 7.70 (t, 1H, ³J_{1H-1H} = 1.76 Hz, H⁸), 7.55 (t, 1H, ³J_{1H-1H} = 7.79 Hz, H⁵), 7.41 (d, 1H, ³J_{1H-1H} = 7.79 Hz, H⁶), 4.51 (t, 2H, ³J_{1H-1H} = 6.31 Hz, CH₂-N), 3.86 (s, 3H, Me), 3.05 (t, 2H, ³J_{1H-1H} = 6.31 Hz, CH₂-CO).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 101 MHz): δ [ppm] = 168.6 (C=O), 139.5 (C¹), 137.0 (C⁹), 130.0 (C⁵), 129.4 (q, ²J_{13C-19F} = 31.50 Hz, C³), 123.5 (C⁸), 122.6 (C⁶), 122.4 (C⁷), 119.7 (q, ³J_{13C-19F} = 3.50 Hz, 4.60 Hz, C⁴), 115.2 (q, ³J_{13C-19F} = 3.67 Hz, 4.58 Hz, C²), 44.7 (CH₂-N), 35.8 (CH₂-CO), 35.7 (Me).

¹⁹F-NMR (DMSO-d₆, 376 MHz): δ [ppm] = 361.75 (s, 3F, CF₃).

Durch Übersichten der NMR-Lösung mit Wasser konnten Einkristalle erhalten werden.

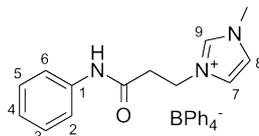
Imidazoliumtetraphenylborate

Ein Äquivalent (3.88 mmol) des Imidazoliumbromids wurde in einer Mindestmenge Wasser gelöst und mit einer Lösung aus 1.3 Äquivalenten (5.05 mmol) Natriumtetraphenyl-

borat in Wasser versetzt. Die Mischung wurde für 15 Minuten gerührt, der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an Luft getrocknet.

1-Methyl-3-(*N*-phenylaminocarbonyl)ethylimidazoliumtetraphenylborat (20a)

Es wurde ein farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 99 % (3.82 mmol, 2.10 mg) erhalten.

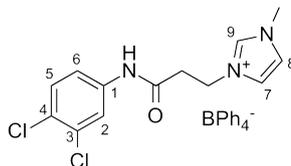


$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 600 MHz): δ [ppm] = 10.06 (s, 1H, NH), 9.08 (s, 1H, H⁹), 7.74 (t, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 1.63 Hz, H⁷ od. H⁸), 7.64 (t, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 1.63 Hz, H⁷ od. H⁸), 7.55 (d, 2H, $^3J_{1H-1H}$ = 8.39 Hz, H² und H⁶), 7.30 (t, 2H, $^3J_{1H-1H}$ = 7.85 Hz, H³ und H⁵), 7.19 (m, 8H, *o*-Ph), 7.05 (t, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 7.34 Hz, H⁴), 6.93 (t, 8H, $^3J_{1H-1H}$ = 7.44 Hz, *m*-Ph), 6.80 (t, 4H, $^3J_{1H-1H}$ = 7.13 Hz, *p*-Ph), 4.45 (t, 2H, $^3J_{1H-1H}$ = 6.30 Hz, CH₂-N), 3.82 (s, 3H, Me), 2.96 (t, 2H, $^3J_{1H-1H}$ = 6.41 Hz, CH₂-CO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 151 MHz): δ [ppm] = 167.8 (C=O), 163.5 (q, $^1J_{13C-11B}$ = 49.04 Hz, *ipso*-C), 138.6 (C¹), 136.9 (C⁹), 135.5 (bs, *o*-C), 128.7 (C³ und C⁵), 125.2 (q, $^3J_{13C-11B}$ = 2.25 Hz, *m*-C), 123.4 (C⁴), 123.4 (C⁷ od. C⁸), 122.4 (C⁷ od. C⁸), 121.4 (*p*-C), 119.2 (C² und C⁶), 44.8 (CH₂-N), 35.7 (CH₂-CO), 35.6 (Me).

1-Methyl-3-(*N*-(3,4-dichlorphenyl)aminocarbonyl)ethylimidazoliumtetraphenylborat (20b)

Es wurde ein farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 98 % (0.92 mmol, 566 mg) erhalten.

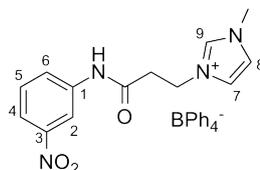


$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 600 MHz): δ [ppm] = 10.38 (s, 1H, NH), 9.08 (s, 1H, H⁹), 7.98 (d, 1H, $^4J_{1H-1H} = 2.34$ Hz, H²), 7.74 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.62$ Hz, H⁷), 7.64 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.62$ Hz, H⁸), 7.56 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 7.56$ Hz, H⁵), 7.43 (dd, 1H, $^3J_{1H-1H} = 8.91$ Hz, $^4J_{1H-1H} = 2.45$ Hz, H⁶), 7.19 (m, 8H, *o*-Ph), 6.93 (t, 8H, $^3J_{1H-1H} = 7.41$ Hz, *m*-Ph), 6.79 (t, 4H, $^3J_{1H-1H} = 7.19$ Hz, *p*-Ph), 4.44 (t, 2H, $^3J_{1H-1H} = 6.24$ Hz, CH₂-N) 3.82 (s, 3H, Me), 2.98 (t, 2H, $^3J_{1H-1H} = 6.35$ Hz, CH₂-CH₂-N).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 151 MHz): δ [ppm] = 168.5 (C=O), 163.3 (q, $^1J_{13C-11B} = 49.52$ Hz, *ipso*-C), 138.7 (C¹), 136.9 (C⁹), 135.5 (bs, *o*-C), 131.0 (C³), 130.7 (C⁵), 125.2 (q, $^2J_{13C-11B} = 2.20$ Hz, 3.30 Hz, *m*-C), 124.8 (C⁴), 123.4 (C⁸), 122.4 (C⁷), 121.4 (*p*-C), 120.3 (C²), 119.1 (C⁶), 44.6 (CH₂-N), 35.7 (CH₂-CH₂-N), 35.6 (Me).

1-Methyl-3-(*N*-(3-nitrophenyl)aminocarbonylethyl)imidazoliumtetraphenylborat (20c)

Es wurde ein hellbrauner Feststoff mit einer Ausbeute von 95 % (0.315 mmol, 187 mg) erhalten.

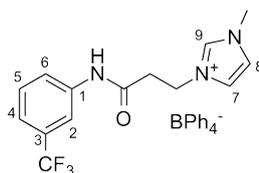


$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ [ppm] = 10.58 (s, 1H, NH), 9.10 (s, 1H, H⁹), 8.63 (t, 1H, 3J = 2.18 Hz, H²), 7.93 (ddd, 1H, $^3J_{1H-1H} = 8.18$ Hz, $^4J_{1H-1H} = 0.78$ Hz, 2.28 Hz, H⁴), 7.84 (ddd, 1H, $^3J_{1H-1H} = 8.09$ Hz, $^4J_{1H-1H} = 0.77$ Hz, 2.08 Hz, H⁶), 7.76 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.77$ Hz, H⁷ od. H⁸), 7.64 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.69$ Hz, H⁷ od. H⁸), 7.60 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 8.16$ Hz, H⁵), 7.19 (m, 8H, *o*-Ph), 6.93 (t, 8H, $^3J_{1H-1H} = 7.42$ Hz, *m*-Ph), 6.79 (t, 4H, $^3J_{1H-1H} = 7.17$ Hz, *p*-Ph), 4.46 (t, 2H, $^3J_{1H-1H} = 6.22$ Hz, CH₂-N), 3.82 (s, 3H, Me), 3.02 (t, 2H, $^3J_{1H-1H} = 6.22$ Hz, CH₂-CO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 101 MHz): δ [ppm] = 168.8 (C=O), 163.6 (q, $^1J_{13C-11B} = 49.14$ Hz, *ipso*-C), 147.9 (C³), 139.8 (C¹), 137.0 (C⁹), 135.5 (q, $^2J_{13C-11B} = 1.45$ Hz, *o*-C), 130.2 (C⁵), 125.5 (q, $^3J_{13C-11B} = 2.93$ Hz, *m*-C), 125.0 (C⁶), 123.5 (C⁷ od. C⁸), 122.4 (C⁷ od. C⁸), 121.5 (*p*-C), 117.9 (C⁴), 113.2 (C²), 44.6 (CH₂-N), 35.7 (CH₂-CO), 35.7 (Me).

1-Methyl-3-(*N*-(3-trifluormethylphenyl)aminocarbonyl)ethylimidazoliumtetraphenylborat (20d)

Es wurde ein farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 100 % (0.88 mmol, 547 mg) erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ [ppm] = 10.42 (s, 1H, NH), 9.09 (s, 1H, H⁹), 8.09 (s, 1H, H²), 7.75 (t, 1H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 1.74$ Hz, H⁷), 7.70 (bd, 1H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 8.44$ Hz, H⁶), 7.63 (t, 1H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 1.74$ Hz, H⁸), 7.55 (t, 1H, 8.00 Hz, H⁵), 7.41 (bd, 1H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 7.78$ Hz, H⁴), 7.19 (m, 8H, *o*-Ph), 6.93 (t, 8H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 7.41$ Hz, *m*-Ph), 6.79 (t, 4H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 7.27$ Hz, *p*-Ph), 4.45 (t, 2H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 6.27$ Hz, CH₂-N), 3.82 (s, 3H, Me), 3.00 (t, 2H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 6.27$ Hz, CH₂-CO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 101 MHz): δ [ppm] = 168.6 (C=O), 163.3 (q, $^1J_{13\text{C}-11\text{B}} = 49.76$ Hz, *ipso*-C), 139.4 (C¹), 137.0 (C⁹), 135.5 (q, $^2J_{13\text{C}-11\text{B}} = 1.51$ Hz, *o*-C), 130.0 (C⁵), 129.4 (q, $^2J_{13\text{C}-19\text{F}} = 31.47$ Hz, C³), 125.3 (q, $^3J_{13\text{C}-11\text{B}} = 2.76$ Hz, *m*-C), 123.5 (C⁸), 122.7 (C⁶), 122.4 (C⁷), 121.5 (*p*-C), 119.8 (q, $^3J_{13\text{C}-19\text{F}} = 3.88$ Hz, C⁴), 115.2 (q, $^3J_{13\text{C}-19\text{F}} = 3.88$ Hz, C²), 44.6 (CH₂-N), 35.7 (CH₂-CO), 35.7 (Me). Das Kohlenstoffatom der CF₃-Gruppe konnte nicht beobachtet werden.

Durch Übersichten der NMR-Lösung mit Wasser konnten Einkristalle erhalten werden.

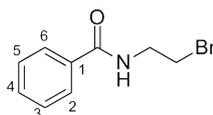
5.2.2. Aroyl-Imidazolium-Liganden

5.2.2.1. Bromethylamid-Verbindungen

Die Bromethylamide wurden ohne weitere Aufreinigung zu den entsprechenden Imidazoliumsalzen umgesetzt. Die NMR-Auswertung bezieht sich nur auf das entsprechende Produkt, da auch noch Signale der Edukte zu finden waren.

***N*-(2-Bromethyl)benzamid (22a)**

Ein Äquivalent (9.84 mmol, 2.08 g) 2-Bromethylamin Hydrobromid wurde in 30 mL kalter 0.2 M NaOH-Lösung gelöst und anschließend 1.5 Äquivalente (14.8 mmol, 1.7 mL) Benzoylchlorid zugegeben. Nach 5 Minuten Rühren wurde weitere 30 mL kalte 0.2 M NaOH-Lösung zugegeben und für 2 Stunden gerührt. Der entstandene orange-gelbe Feststoff wurde abfiltriert, mit verdünnter NaOH-Lösung und Wasser gewaschen und an Luft getrocknet.

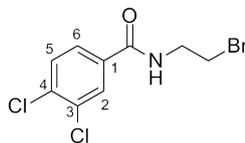


$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): δ [ppm] = 7.78 (d, 2H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 7.08$ Hz, H^2 und H^6), 7.51 (tt, 1H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 7.41$ Hz, $^4J_{1\text{H}-1\text{H}} = 1.81$ Hz, H^4), 7.44 (t, 1H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 7.41$ Hz, H^3 und H^5), 6.65 (s, 1H, NH), 3.87 (q, 2H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 5.81$ Hz, $\text{CH}_2\text{-NH}$), 3.59 (t, 2H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 5.81$ Hz, $\text{CH}_2\text{-Br}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz): δ [ppm] = 167.5 (C=O), 134.1 (C^1), 131.7 (C^4), 128.6 (C^3 und C^5), 127.0 (C^2 und C^6), 41.5 ($\text{CH}_2\text{-NH}$), 32.6 ($\text{CH}_2\text{-Br}$).

***N*-(2-Bromethyl)-3,4-dichlorbenzamid (22b)**

Ein Äquivalent (8.62 mmol, 1.77 g) 2-Bromethylamin Hydrobromid wurde in 15 mL Wasser gelöst und anschließend mit 1.3 Äquivalenten (11.2 mmol, 2.35 g) in 7.5 mL warmen Toluol gelöstes 3,4-Dichlorbenzoylchlorid versetzt. Die Mischung wurde gekühlt und unter Rühren wurde ihr eine gekühlte 5 %ige NaOH-Lösung (2.3 Äquivalente, 19.8 mmol) zugesetzt. Nach Rühren über Nacht wurde der entstandene Feststoff abfiltriert, anschließend erst mit Wasser, dann nacheinander mit 25 ml 1M Salzsäure, 75 mL 1M Natronlauge und dann wieder mit Wasser gewaschen. Der erhaltene farblose Feststoff wurde an Luft getrocknet.



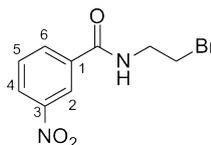
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 600 MHz): δ [ppm] = 8.94 (t, 1H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 5.23$ Hz, NH),

8.08 (d, 1H, ${}^4J_{1H-1H} = 2.06$ Hz, H²), 7.83 (dd, ${}^3J_{1H-1H} = 8.44$ Hz, ${}^4J_{1H-1H} = 2.06$ Hz, H⁶), 7.77 (d, 1H, ${}^3J_{1H-1H} = 8.44$ Hz, H⁵), 3.63 - 3.67 (m, 2H, CH₂-NH), 3.58 - 3.63 (m, 2H, CH₂-Br).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 151 MHz): δ [ppm] = 164.1 (C=O), 134.3 (C¹ od. C⁴), 134.2 (C¹ od. C⁴), 131.3 (C³), 130.7 (C⁵), 129.1 (C²), 127.5 (C⁶), 41.4 (CH₂-NH), 31.8 (CH₂-Br).

***N*-(2-Bromethyl)-3-nitrobenzamid (22c)**

Ein Äquivalent (14.8 mmol, 3.03 g) 2-Bromethylamin Hydrobromid wurde in 20 mL Wasser gelöst und anschließend mit 1.1 Äquivalenten (16.3 mmol, 3.02 g) in 8 mL warmen Toluol gelöstes 3-Nitrobenzoylchlorid versetzt. Die Mischung wurde gerührt und dann unter Kühlung eine 5 %ige wässrige NaOH-Lösung (2.3 Äquivalente, 34.1 mmol) hinzugegeben. Die Mischung wurde für 2 Stunden gerührt und dann filtriert. Der abfiltrierte farblose Feststoff wurde mit verdünnter Natriumcarbonatlösung gewaschen und an Luft getrocknet.



¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ [ppm] = 8.65 (t, 1H, ${}^4J_{1H-1H} = 1.96$ Hz, H²), 8.40 (ddd, 1H, ${}^3J_{1H-1H} = 8.28$ Hz, ${}^4J_{1H-1H} = 1.17$ Hz, H⁴), 8.19 (dt, 1H, ${}^3J_{1H-1H} = 7.52$ Hz, ${}^4J_{1H-1H} = 1.33$ Hz, H⁶), 7.70 (t, 1H, ${}^3J_{1H-1H} = 7.97$ Hz, H⁵), 6.80 (s, 1H, NH), 3.95 (q, 2H, ${}^3J_{1H-1H} = 5.83$ Hz, CH₂-NH), 3.65 (t, 2H, ${}^3J_{1H-1H} = 5.75$ Hz, CH₂-Br).

¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ [ppm] = 165.2 (C=O), 148.3 (C³), 135.7 (C¹), 133.1 (C⁶), 130.0 (C⁵), 126.3 (C⁴), 121.9 (C²), 41.8 (CH₂-NH), 32.0 (CH₂-Br).

5.2.2.2. Imidazoliumsalze

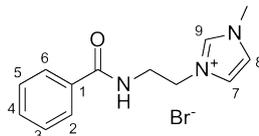
Imidazoliumbromide

Ein Äquivalent (0.23 mmol, 53 mg) des Bromethylamids wurde in 40 mL Toluol gelöst und mit 1.2 Äquivalenten (0.28 mmol, 22.2 μ L) Methylimidazol versetzt. Die Mischung

wurde für 72 Stunden unter Rückfluss gerührt. Das ausgefallene Produkt wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

1-Methyl-3-(2-*N*-(benzoyl)aminoethyl)imidazoliumbromid (23a)

Es wurde ein braunes, viskoses Öl mit einer Ausbeute von 88 % (0.20 mmol, 63.1 mg) erhalten.

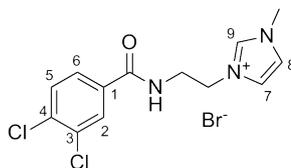


$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 600 MHz): δ [ppm] = 9.24 (s, 1H, H⁹), 8.76 (t, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 5.46 Hz, NH), 7.85 (d, 2H, $^3J_{1H-1H}$ = 7.19 Hz, H² und H⁶), 7.79 (t, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 1.70 Hz, H⁷ od. H⁸), 7.73 (t, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 1.70 Hz, H⁷ od. H⁸), 7.54 (t, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 7.35 Hz, H⁴), 7.46 (t, 2H, $^3J_{1H-1H}$ = 7.52 Hz, H³ und H⁵), 4.40 (t, 2H, $^3J_{1H-1H}$ = 5.51 Hz, CH₂-CH₂-NH), 3.86 (s, 3H, Me), 3.71 (q, 2H, $^3J_{1H-1H}$ = 5.60 Hz, CH₂-NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 151 MHz): δ [ppm] = 166.7 (C=O), 136.8 (C⁹), 133.8 (C¹), 131.3 (C⁴), 128.2 (C³ und C⁵), 127.2 (C² und C⁶), 123.3 (C⁷ od. C⁸), 122.7 (C⁷ od. C⁸), 48.6 (CH₂-CH₂-NH), 39.3 (CH₂-NH), 35.7 (Me).

1-Methyl-3-(2-*N*-(3,4-dichlorbenzoyl)aminoethyl)imidazoliumbromid (23b)

Es wurde ein beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 76 % (11.6 mmol, 4.40 g) erhalten.



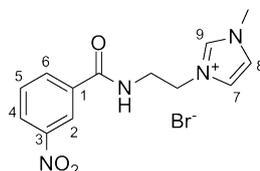
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 600 MHz): δ [ppm] = 9.22 (s, 1H, H⁹), 8.96 (t, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 5.70 Hz, NH), 8.07 (d, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 1.86 Hz, H²), 7.82 (dd, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 8.32 Hz, $^4J_{1H-1H}$ = 1.86 Hz, H⁶), 7.79 (t, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 1.70 Hz, H⁷ od. H⁸), 7.74 (d, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 8.32 Hz, H⁵), 7.71 (t, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 1.70 Hz, H⁷ od. H⁸), 4.38

(t, 2H, ${}^3J_{1H-1H} = 5.50$ Hz, CH_2-CH_2-NH), 3.85 (s, 3H, Me), 3.69 (q, 2H, ${}^3J_{1H-1H} = 5.50$ Hz, 5.70 Hz, CH_2-NH).

${}^{13}C$ -NMR (DMSO- d_6 , 151 MHz): δ [ppm] = 164.5 (C=O), 136.9 (C⁹), 134.2 (C¹ od. C⁴), 134.2 (C¹ od. C⁴), 131.2 (C³), 130.7 (C⁵), 129.3 (C²), 127.6 (C⁶), 123.4 (C⁷ od. C⁸), 122.8 (C⁷ od. C⁸), 48.5 (CH_2-CH_2-NH), 39.5 (CH_2-NH), 35.7 (Me).

1-Methyl-3-(2-*N*-(4-nitrobenzoyl)aminoethyl)imidazoliumbromid (23c)

Es wurde ein grau-brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 94 % (11.6 mmol, 307 mg) erhalten.



1H -NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ [ppm] = 9.22 (s, 1H, H⁹), 9.11 (t, 1H, ${}^3J_{1H-1H} = 5.70$ Hz, NH), 8.63 (t, 1H, ${}^4J_{1H-1H} = 1.80$ Hz, H²), 8.40 (ddd, 1H, ${}^3J_{1H-1H} = 2.29$ Hz, 8.22 Hz, ${}^4J_{1H-1H} = 0.94$ Hz, H⁴), 8.30 (dt, 1H, ${}^3J_{1H-1H} = 7.95$, ${}^4J_{1H-1H} = 1.26$ Hz, H⁶), 7.83-7.77 (m, 2H, H⁵ und H⁷ od. H⁸), 7.72 (t, 1H, ${}^3J_{1H-1H} = 1.69$ Hz, H⁷ od. H⁸), 4.40 (t, 2H, ${}^3J_{1H-1H} = 5.52$ Hz, CH_2-CH_2-NH), 3.85 (s, 3H, Me), 3.74 (q, 2H, ${}^3J_{1H-1H} = 5.70$ Hz, 5.52 Hz, CH_2-NH).

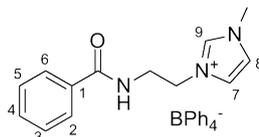
${}^{13}C$ -NMR (DMSO- d_6 , 101 MHz): δ [ppm] = 164.6 (C=O), 147.7 (C³), 136.7 (C⁹), 135.2 (C¹), 133.7 (C⁶), 130.1 (C⁵), 126.0 (C⁴), 123.5 (C⁷ od. C⁸), 122.7 (C⁷ od. C⁸), 122.0 (C²), 48.5 (CH_2-CH_2-NH), 39.6 (CH_2-NH), 35.7 (Me).

Imidazoliumtetraphenylborate

Ein Äquivalent des Imidazoliumbromids wurde in Wasser gelöst und mit einer Lösung aus 1.1 Äquivalente Natriumtetraphenylborat in Wasser versetzt. Die Mischung wurde für 15 Minuten gerührt, der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an Luft getrocknet.

1-Methyl-3-(2-*N*-(benzoyl)aminoethyl)imidazoliumtetraphenylborat(24a)

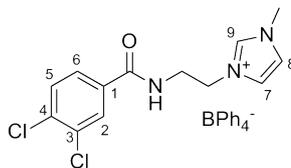
Es wurde ein farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 69 % (0.79 mmol, 434 mg) erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ [ppm] = 9.08 (s, 1H, H⁹), 8.60 (t, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 5.58 Hz, NH), 7.80 (m, 2H, H² und H⁶), 7.73 (t, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 1.76 Hz, H⁷), 7.65 (t, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 1.76 Hz, H⁸), 7.54 (tt, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 7.29 Hz, $^4J_{1H-1H}$ = 1.31 Hz, 2.36 Hz, H⁴), 7.47 (m, 2H, H³ und H⁵), 7.19 (m, 8H, *o*-Ph), 6.93 (t, 8H, $^3J_{1H-1H}$ = 7.34 Hz, *m*-Ph), 6.80 (t, 4H, $^3J_{1H-1H}$ = 7.17 Hz, *p*-Ph), 4.33 (t, 2H, $^3J_{1H-1H}$ = 5.65 Hz, CH₂-CH₂-NH), 3.81 (s, 3H, Me), 3.69 (q, 2H, $^3J_{1H-1H}$ = 5.65 Hz, CH₂-NH),
 $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 101 MHz): δ [ppm] = 166.8 (C=O), 163.6 (q, $^1J_{13C-11B}$ = 49.34 Hz, *ipso*-C), 136.8 (C⁹), 135.5 (q, $^2J_{13C-11B}$ = 1.48 Hz, *o*-C), 133.9 (C¹), 131.4 (C⁴), 128.3 (C³ und C⁵), 127.2 (C² und C⁶), 125.3 (q, $^3J_{13C-11B}$ = 2.93 Hz, *m*-C), 123.4 (C⁸), 122.8 (C⁷), 121.5 (*p*-C), 48.7 (CH₂-CH₂-NH), 39.4 (CH₂-NH), 35.7 (Me).

1-Methyl-3-(2-*N*-(3,4-dichlorbenzoyl)aminoethyl)imidazoliumtetraphenylborat(24b)

Es wurde ein farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 100 % (1.67 mmol, 916 mg) erhalten.



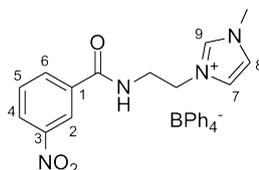
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 600 MHz): δ [ppm] = 9.07 (s, 1H, H⁹), 8.79 (t, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 5.76 Hz, NH), 8.02 (m, 1H, H⁶), 7.76-7.78 (m, 2H, H² und H⁵), 7.74 (t, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 1.74 Hz, H⁷), 7.66 (t, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 1.74 Hz, H⁸), 7.19 (m, 8H, *o*-Ph) 6.93 (t, 8H, $^3J_{1H-1H}$ = 7.51 Hz, *m*-Ph), 6.79 (t, 4H, $^3J_{1H-1H}$ = 7.26 Hz, *p*-Ph), 4.32 (t, 2H,

$^3J_{1H-1H} = 5.63$ Hz, CH_2-CH_2-NH) 3.81 (s, 3H, Me), 3.68 (q, 2H, $^3J_{1H-1H} = 5.63$ Hz, CH_2-NH).

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 151 MHz): δ [ppm] = 164.5 (C=O), 163.3 (q, $^1J_{13C-11B} = 49.74$ Hz, *ipso*-C) 136.8 (C⁹), 135.5 (bs, *o*-C), 134.2 (C¹ od. C⁴ und C³), 131.2 (C¹ od. C⁴), 130.7 (C² od. C⁵), 129.1 (C⁶) 127.5 (C² od. C⁵), 125.2 (q, $^2J_{13C-11B} = 2.11$ Hz, 3.38 Hz, *m*-C), 123.5 (C⁷), 122.7 (C⁸), 121.4 (*p*-C), 48.6 (CH_2-CH_2-NH), 39.5 (CH_2-NH), 35.6 (Me).

1-Methyl-3-(2-*N*-(4-nitrobenzoyl)aminoethyl)imidazoliumtetraphenylborat (24c)

Es wurde ein farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 99 % (0.65 mmol, 387 mg) erhalten.



1H -NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ [ppm] = 9.09 (s, 1H, H⁹), 8.99 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 5.51$ Hz, NH), 8.62 (t, 1H, $^4J_{1H-1H} = 1.99$ Hz, H²), 8.40 (ddd, 1H, $^3J_{1H-1H} = 8.33$ Hz, $^4J_{1H-1H} = 0.89$ Hz, 2.30 Hz, H⁴ od. H⁶), 8.23 (dt, 1H, $^3J_{1H-1H} = 7.80$ Hz, $^4J_{1H-1H} = 1.30$ Hz, H⁴ od. H⁶), 7.79 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 7.94$ Hz, H⁵), 7.76 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.57$ Hz, H⁷ od. H⁸), 7.66 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.57$ Hz, H⁷ od. H⁸), 7.15 – 7.22 (m, 8H, *o*-Ph), 6.93 (t, 8H, $^3J_{1H-1H} = 7.42$ Hz, *m*-Ph), 6.79 (t, 4H, $^3J_{1H-1H} = 7.14$ Hz, *p*-Ph), 4.35 (t, 2H, $^3J_{1H-1H} = 5.52$ Hz, CH_2-CH_2-NH), 3.81 (s, 3H, Me), 3.73 (q, 2H, $^3J_{1H-1H} = 5.66$ Hz, CH_2-NH)

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 101 MHz): δ [ppm] = 164.7 (C=O), 163.3 (q, $^1J_{13C-11B} = 49.18$ Hz, *ipso*-C), 147.7 (C³), 136.8 (C⁹), 135.5 (bs, *o*-C), 135.3 (C¹), 133.6 (C⁶), 130.2 (C⁵), 126.0 (C⁴), 125.2 (q, $^3J_{13C-11B} = 2.55$ Hz, *m*-C), 123.5 (C⁷ od. C⁸), 122.8 (C⁷ od. C⁸), 121.9 (C²), 121.5 (*p*-C), 48.6 (CH_2-CH_2-NH), 39.6 (CH_2-NH), 35.7 (Me).

5.3. Komplexierung der Imidazolium-Liganden

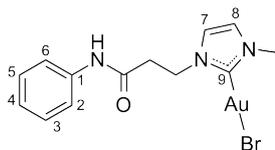
5.3.1. Goldcarben-Komplexe

Jeweils ein Äquivalent (0.38 mmol) des Imidazoliumbromids und $[\text{AuCl}(\text{tht})]$ sowie 1.2 Äquivalente (0.46 mmol) Natriumacetat wurden in 20 mL DMF gegeben und für 72 Std. bei 100°C gerührt. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur abkühlen gelassen und anschließend auf Wasser gegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde über Celite filtriert und mit Wasser gewaschen. Das Produkt wurde anschließend mit heißem Acetonitril aus Celite ausgewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet.

5.3.1.1. *N*-Aryl-Carbene

1-Methyl-3-(*N*-phenylaminocarbonyl)ethylimidazol-2-ylidengold(I)bromid (25a)

Es wurde ein grauer Feststoff mit einer Ausbeute von 67 % (0.26 mmol, 129 mg) erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ [ppm] = 10.03 (s, 1H, NH), 7.55 (d, 2H, $^3J_{1H-1H}$ = 7.56 Hz, H² und H⁶), 7.40 (d, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 1.86 Hz, H⁷ od. H⁸), 7.39 (d, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 1.86 Hz, H⁷ od. H⁸), 7.30 (t, 2H, $^3J_{1H-1H}$ = 8.03 Hz, H³ und H⁵), 7.03 (t, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 7.36 Hz, H⁴), 4.40 (t, 2H, $^3J_{1H-1H}$ = 6.75 Hz, CH₂-N), 3.74 (s, 3H, Me), 2.94 (t, 2H, $^3J_{1H-1H}$ = 6.75 CH₂-CO).

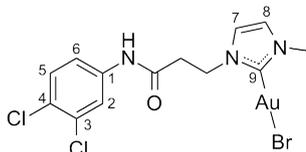
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 101 MHz): δ [ppm] = 172.0 (C⁹), 168.0 (C=O), 138.8 (C¹), 128.7 (C³ und C⁵), 123.4 (C⁶), 122.5 (C⁸), 121.8 (C⁷), 119.2 (C² und C⁶), 46.4 (CH₂-N), 37.6 (Me), 37.5 (CH₂-CO).

ESI-MS: m/z Berechnet 527.9962 $[\text{M}+\text{Na}^+]^+$, gefunden 527.9947; Berechnet 656.2174 $[\text{AuL}_2]^+$ (L = Ligand), gefunden 656.2059; Berechnet 505.9965 $[\text{M}-\text{H}^+]^-$, gefunden 505.9975.

Elementaranalyse für C₁₃H₁₅AuBrN₃O·H₂O [%]: Berechnet: C, 29.8; H, 3.3; N, 8.0; gefunden: C, 29.7; H, 3.2; N, 7.9.

1-Methyl-3-(*N*-(3,4-dichlorphenyl)aminocarbonyl)ethylimidazol-2-ylidengold(I)-bromid (25b)

Es wurde ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 80 % (0.30 mmol, 171 mg) erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ [ppm] = 10.34 (s, 1H, NH), 7.95 (d, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 2.40 Hz, H⁷), 7.54 (d, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 8.87 Hz, H⁵), 7.38-7.45 (m, 3H, H⁸, H² und H⁶), 4.41 (t, 2H, $^3J_{1H-1H}$ = 6.61 Hz, CH₂-N), 3.74 (s, 3H, Me), 2.96 (t, 2H, $^3J_{1H-1H}$ = 6.61 Hz, CH₂-CO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 101 MHz): δ [ppm] = 172.0 (C⁹), 168.6 (C=O), 138.8 (C¹), 131.0 (C³), 130.7 (C⁵), 124.8 (C⁴), 122.5 (C²), 121.8 (C⁶), 120.4 (C⁸), 119.2 (C⁷), 46.2 (CH₂-N), 37.6 (Me), 37.5 (CH₂-CO).

ESI-MS: m/z Berechnet 791.0520 [AuL₂]⁺ (L = Ligand), gefunden 791.0520.

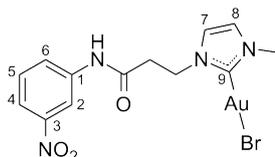
Elementaranalyse für C₁₃H₁₅AuCl₂N₃O·0.2 MeCN [%]: Berechnet: C, 27.6; H, 2.4; N, 7.7; gefunden: C, 28.0; H, 2.6; N, 7.4.

Durch Überschichten der NMR-Lösung mit Wasser konnten Einkristalle erhalten werden.

Die Substanz zeigt nach Anregung durch UV-Licht der Wellenlängen 254 und 366 nm orange Lumineszenz.

1-Methyl-3-(*N*-(3-nitrophenyl)aminocarbonyl)ethylimidazol-2-ylidengold(I)-bromid (25c)

Es wurde ein hellbrauner Feststoff mit einer Ausbeute von 85 % (0.86 mmol, 471 mg) erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 600 MHz): δ [ppm] = 10.54 (s, 1H, NH), 8.58 (t, 1H, $^4J_{1H-1H}$ = 1.78 Hz, H²), 7.90 (dd, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 8.20 Hz, $^4J_{1H-1H}$ = 1.85 Hz, H⁴), 7.85 (dd, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 8.20 Hz, $^4J_{1H-1H}$ = 1.15 Hz, H⁶), 7.59 (t, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 8.23 Hz, H⁵), 7.43 (m, 1H, H⁷), 7.39 (m, 1H, H⁸), 4.43 (t, 2H, $^3J_{1H-1H}$ = 6.60 Hz, CH₂-N), 3.74 (s, 3H, Me), 3.01 (t, 2H, $^3J_{1H-1H}$ = 6.60 Hz, CH₂-CO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 151 MHz): δ [ppm] = 172.0 (C⁹), 168.8 (C=O), 147.9 (C³), 139.8 (C¹), 130.1 (C⁵), 125.1 (C⁶), 122.4 (C⁸), 121.8 (C⁷), 117.8 (C⁴), 113.2 (C²), 46.2 (CH₂-N), 37.6 (CH₂-CO), 37.5 (Me).

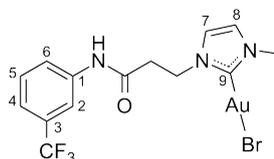
ESI-MS: m/z Berechnet 572.9791 [M+Na⁺]⁺, gefunden 572.9791; Berechnet 745.1797 [AuL₂]⁺ (L = Ligand), gefunden 745.1792; Berechnet 548.9842 [M-H⁺]⁻, gefunden 548.9980.

Elementaranalyse für C₁₃H₁₄AuBrN₄O₃·0.25 MeCN [%]: Berechnet: C, 29.0; H, 2.7; N, 10.6; gefunden: C, 29.0; H, 2.8; N, 10.5.

Durch Übersichten der NMR-Lösung mit Wasser konnten Einkristalle erhalten werden.

1-Methyl-3-(*N*-(3-trifluormethylphenyl)aminocarbonyl)ethyl)imidazol-2-ylidengold(I)bromid (25d)

Es wurde ein grün-grauer Feststoff mit einer Ausbeute von 45 % (0.24 mmol, 137 mg) erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz): δ [ppm] = 10.38 (s, 1H, NH), 8.04 (s, 1H, H²), 7.72 (d, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 8.03 Hz, H⁴), 7.53 (t, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 8.02 Hz, H⁵), 7.42 (d, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 1.87 Hz, H⁷), 7.37-7.40 (m, 2H, H⁸ und H⁶), 4.42 (t, 2H, $^3J_{1H-1H}$ = 6.57 Hz, CH₂-N), 3.74 (s, 3H, Me), 2.99 (t, 2H, $^3J_{1H-1H}$ = 6.57 Hz, CH₂-CO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 101 MHz): δ [ppm] = 172.1 (C⁹), 168.7 (C=O), 139.5 (C¹), 130.0 (C⁵), 129.5 (q, $^2J_{13C-19F}$ = 31.47 Hz, C³), 126.8 (q, $^1J_{13C-19F}$ = 272.24 Hz, CF₃), 122.7 (C⁶), 122.5 (C⁸), 121.8 (C⁷), 119.7 (q, $^3J_{13C-19F}$ = 3.68 Hz, C⁴), 115.2 (q, $^3J_{13C-19F}$ = 3.97 Hz, C²), 46.3 (CH₂-N), 37.6 (CH₂-CO), 37.5 (Me).

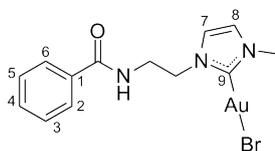
ESI-MS: m/z Berechnet 595.9836 $[M+Na^+]^+$, gefunden 595.9837; Berechnet 571.9865 $[M-H^+]^-$, gefunden 571.9865.

Elementaranalyse für $C_{14}H_{14}AuBrF_3N_3O$ [%]: Berechnet: C, 29.3; H, 2.5; N, 7.3; gefunden: C, 29.0; H, 2.9; N, 8.0.

5.3.1.2. Aroyl-Carbene

1-Methyl-3-(2-*N*-(benzoyl)aminoethyl)imidazol-2-ylidengold(I)bromid (26a)

Es wurde ein weiß-grauer Feststoff mit einer Ausbeute von 51 % (0.35 mmol, 179 mg) erhalten.



1H -NMR ($CDCl_3$, 600 MHz): δ [ppm] = 7.76 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 7.73$ Hz, H^2 und H^6), 7.51 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 7.73$ Hz, H^4), 7.43 (t, 2H, $^3J_{1H-1H} = 7.73$ Hz, H^3 und H^5), 7.19 (bs, 1H, NH), 7.16 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.36$ Hz, H^7 od. H^8), 7.09 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.36$ Hz, H^7 od. H^8), 4.34 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 5.79$ Hz, CH_2-CH_2-NH), 3.76 (q, 2H, $^3J_{1H-1H} = 5.79$ Hz, CH_2-NH), 3.74 (s, 3H, Me).

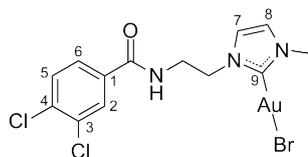
^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 151 MHz): δ [ppm] = 174.8 (C^9), 168.2 ($C=O$), 135.4 (C^1), 132.4 (C^4), 129.4 (C^3 und C^5), 128.2 (C^2 und C^6), 123.4 (C^7 od. C^8), 122.4 (C^7 od. C^8), 51.3 (CH_2-CH_2-NH), 41.1 (CH_2-NH), 38.6 (Me).

ESI-MS: m/z Berechnet 527.9962 $[M+Na^+]^+$, gefunden 527.9954; Berechnet 655.2096 $[AuL_2]^+$ (L = Ligand), gefunden 655.2079; Berechnet 354.8032 $[AuBr_2]^-$, gefunden 354.8032.

Durch Übersichten der NMR-Lösung mit Diethylether konnten Einkristalle erhalten werden.

1-Methyl-3-(2-*N*-(3,4-dichlorbenzoyl)aminoethyl)imidazol-2-ylidengold(I)bromid (26b)

Es wurde ein weiß-grauer Feststoff mit einer Ausbeute von 56 % (0.21 mmol, 121 mg) erhalten.



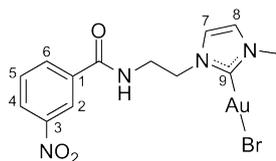
$^1\text{H-NMR}$ (Acetonitril- d_3 , 600 MHz): δ [ppm] = 7.87 (d, 1H, $^4J_{1\text{H}-1\text{H}} = 2.18$ Hz, H^2), 7.63 (dd, 1H, $^4J_{1\text{H}-1\text{H}} = 2.18$ Hz, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 8.38$ Hz, H^6), 7.54 (d, 1H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 8.38$ Hz, H^5), 7.34 (t, 1H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 5.16$ Hz, NH), 7.16 (d, 1H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 1.92$ Hz, H^7 od. H^8), 7.09 (d, 1H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 1.92$ Hz, H^7 od. H^8), 4.31 (t, 1H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 5.61$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}$), 3.72 (q, 2H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 5.61$ Hz, 6.51 Hz, $\text{CH}_2\text{-NH}$), 3.71 (s, 3H, Me).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Acetonitril- d_3 , 151 MHz): δ [ppm] = 174.6 (C^9), 166.1 ($\text{C}=\text{O}$), 135.8 (C^1 od. C^3 od. C^4), 135.5 (C^1 od. C^3 od. C^4), 133.0 (C^1 od. C^3 od. C^4), 131.4 (C^5), 130.5 (C^2), 128.0 (C^6), 123.5 (C^7 od. C^8), 122.2 (C^7 od. C^8), 51.1 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}$), 41.2 ($\text{CH}_2\text{-NH}$), 38.5 (Me).

ESI-MS: m/z Berechnet 595.9182 $[\text{M}+\text{Na}^+]^+$, gefunden 597.9204; Berechnet 571.9212 $[\text{M}-\text{H}^+]^-$, gefunden 571.9228.

1-Methyl-3-(2-*N*-(4-nitrobenzoyl)aminoethyl)imidazol-2-ylidengold(I)bromid (26c)

Es wurde ein farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 76 % (0.27 mmol, 150 mg) erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 600 MHz): δ [ppm] = 8.99 (t, 1H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 5.73$ Hz, NH), 8.62 (t, 1H, $^4J_{1\text{H}-1\text{H}} = 1.91$ Hz, H^2), 8.35-8.38 (m, 1H, H^4), 8.25 (dt, 1H, $^4J_{1\text{H}-1\text{H}} = 1.19$ Hz, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 7.70$ Hz, H^6), 7.76 (t, 1H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 7.42$ Hz, H^5), 7.48 (d, 1H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 1.92$ Hz, H^7 od. H^8), 7.43 (d, 1H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 1.92$ Hz, H^7 od. H^8), 4.31 (t, 1H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 5.72$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}$), 3.72 (s, 3H, Me), 3.71 (q, 2H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 5.72$ Hz, $\text{CH}_2\text{-NH}$).

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 151 MHz): δ [ppm] = 172.2 (C^9), 164.5 ($\text{C}=\text{O}$), 147.7 (C^3), 135.5 (C^1), 133.8 (C^6), 130.0 (C^5), 125.8 (C^4), 122.7 (C^7 od. C^8), 122.1 (C^2), 121.7 (C^7 od. C^8), 49.6 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}$), 40.3 ($\text{CH}_2\text{-NH}$), 37.5 (Me).

ESI-MS: m/z Berechnet 745.1797 $[\text{AuL}_2]^+$ (L = Ligand), gefunden 745.1797; Berechnet 356.8015 $[\text{AuBr}_2]^-$, gefunden 356.8677.

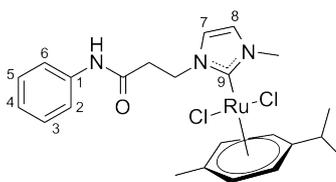
5.3.2. Ruthenium-*p*-Cymol-Carben-Komplexe

5.3.2.1. *N*-Aryl-Carbene

Zwei Äquivalente (0.21 mmol) des Imidazoliumtetraphenylborats und drei Äquivalente (0.31 mmol) Tetramethylammoniumchlorid wurden in einer 1:1 (je 10 mL) Mischung aus Dichlormethan und Acetonitril gegeben. Das Gefäß wurde abgedunkelt und dann 1.1 Äquivalente (0.11 mmol) Silber(I)oxid zugegeben. Nach 16 Stunden Rühren bei RT wurde ein Äquivalent (0.10 mmol) Dichlor(*p*-Cymol)ruthenium(II)-Dimer in 15 mL Dichlormethan zugegeben und für weitere 2 Stunden bei RT gerührt. Die Mischung wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in wenig Dichlormethan aufgenommen und nochmals über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde wieder im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand an Luft getrocknet.

1-Methyl-3-(*N*-phenylaminocarbonyl-ethyl)imidazol-2-ylidenruthenium(II)-*p*-cymol-dichlorid (**29a**)

Es wurde ein rot-brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 73 % (0.35 mmol, 186 mg) erhalten.



^1H -NMR (CDCl_3 , 600 MHz): δ [ppm] = 9.12 (s, 1H, NH), 7.65 (d, 2H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.74$ Hz, H^2 und H^6), 7.26 (t, 2H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.94$ Hz, H^3 und H^5), 7.21 (d, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 1.77$ Hz, H^7 od. H^8), 7.04 (t, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.44$ Hz, H^4), 6.97 (d, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 1.77$ Hz, H^7 od. H^8), 5.40 (d, 2H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 1.77$ Hz, CH-*p*-Cymol), 5.14

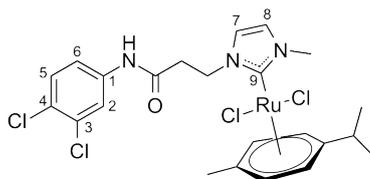
(bs, 2H, CH-*p*-Cymol), 4.92 (bs, 1H, CH₂-N), 4.32 (bs, 1H, CH₂-N), 3.92 (s, 3H, Me-Imi), 2.78- 3.00 (m, 3H, CH₂-CO und CH-*iso*-Propyl), 1.99 (s, 3H, Me-*p*-Cymol), 1.22 (d, 6H, ³J_{1H-1H} = 7.02 Hz, Me-*iso*-Propyl).

¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ [ppm] = 173.8 (C⁹), 168.8 (C=O), 138.4 (C¹), 128.7 (C³ und C⁵), 124.4 (C⁷ od. C⁸), 123.8 (C⁴), 122.1 (C⁷ od. C⁸), 119.7 (C² und C⁶), 109.3 (C-*p*-Cymol), 99.3 (C-*p*-Cymol), 85.3 (CH-*p*-Cymol), 82.5 (CH-*p*-Cymol), 48.2 (CH₂-N), 40.4 (CH₂-CO), 39.4 (Me-Imi), 30.7 (CH-*iso*-Propyl), 22.3 (Me-*iso*-Propyl), 18.5 (Me-*p*-Cymol).

ESI-MS: *m/z* Berechnet 500.0143 [M-Cl]⁺, gefunden 500.1042

1-Methyl-3-(*N*-(3,4-dichlorphenyl)aminocarbonylethyl)imidazol-2-ylidenruthenium(II)-*p*-cymol-dichlorid (**29b**)

Es wurde ein rot-brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 76 % (0.16 mmol, 94 mg) erhalten.



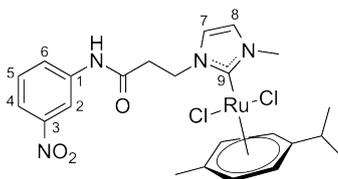
¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 9.55 (s, 1H, NH), 8.01 (s, 1H, H²), 7.53 (d, 1H, ³J_{1H-1H} = 8.76 Hz, H⁶), 7.33 (d, 1H, ³J_{1H-1H} = 8.76 Hz, H⁵), 7.27 (s, 1H, H⁷ od. H⁸), 7.03 (s, 1H, H⁷ od. H⁸), 5.46 (d, 2H, ³J_{1H-1H} = 5.67 Hz, CH-*p*-Cymol), 5.18 (d, 2H, ³J_{1H-1H} = 5.02 Hz, CH-*p*-Cymol), 4.92 (bs, 1H, CH₂-N), 4.38 (bs, 1H, CH₂-N), 3.96 (s, 3H, Me-Imi), 2.90-2.95 (m, 3H, CH₂-CO, CH-*iso*-Propyl), 2.03 (s, 3H, Me-*p*-Cymol), 1.26 (d, 6H, ³J_{1H-1H} = 6.70 Hz, Me-*iso*-Propyl).

¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ [ppm] = 174.1 (C⁹), 169.1 (C=O), 138.3 (C¹), 132.4 (C³ od. C⁴), 130.3 (C⁵), 126.8 (C³ od. C⁴), 124.7 (C⁷ od. C⁸), 122.3 (C⁷ od. C⁸), 121.4 (C²), 119.2 (C⁶), 109.7 (C-*p*-Cymol), 99.4 (C-*p*-Cymol), 85.5 (CH-*p*-Cymol), 82.5 (CH-*p*-Cymol), 48.1 (CH₂-N), 40.1 (CH₂-CO), 39.6 (Me-Imi), 31.0 (CH-*iso*-Propyl), 22.5 (Me-*iso*-Propyl), 18.7 (Me-*p*-Cymol).

ESI-MS: *m/z* Berechnet 568.0263 [M-Cl]⁺, gefunden 568.0295.

1-Methyl-3-(*N*-(3-nitrophenyl)aminocarbonylethyl)imidazol-2-ylidenruthenium(II)-*p*-cymol-dichlorid (29c)

Es wurde ein rot-brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 69 % (0.09 mmol, 55 mg) erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 9.78 (s, 1H, NH), 8.70 (t, 1H, $^4J_{1H-1H} = 1.66$ Hz, H²), 7.95 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 8.02$ Hz, H⁴), 7.87 (dd, 1H, $^3J_{1H-1H} = 8.02$ Hz, $^4J_{1H-1H} = 1.66$ Hz, H⁶), 7.40 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 8.09$ Hz, H⁵), 7.23 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.30$ Hz, H⁷ od. H⁸), 7.01 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.30$ Hz, H⁷ od. H⁸), 5.45 (d, 2H, $^3J_{1H-1H} = 5.94$ Hz, CH-*p*-Cymol), 5.17 (d, 2H, $^3J_{1H-1H} = 5.94$ Hz, CH-*p*-Cymol), 4.95 (bs, 1H, CH₂-N), 4.32 (bs, 1H, CH₂-N), 3.94 (s, 3H, Me-Imi), 2.85-2.98 (m, 3H, CH₂-CO und CH-*iso*-Propyl), 1.99 (s, 3H, Me-*p*-Cymol), 1.24 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 7.13$ Hz, Me-*iso*-Propyl).

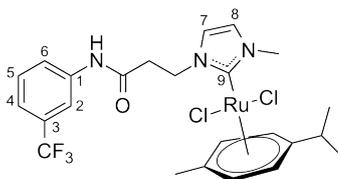
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): δ [ppm] = 173.9 (C⁹), 169.3 (C=O), 148.4 (C³), 139.7 (C¹), 129.4 (C⁵), 125.5 (C⁴), 124.5 (C⁷ od. C⁸), 122.2 (C⁷ od. C⁸), 118.3 (C⁶), 109.6 (C-*p*-Cymol), 99.3 (C-*p*-Cymol), 85.3 (CH-*p*-Cymol), 82.4 (CH-*p*-Cymol), 47.8 (CH₂-N), 39.5 (CH₂-CO), 30.8 (CH-*iso*-Propyl), 22.3 (Me-*iso*-Propyl), 18.6 (Me-*p*-Cymol).

ESI-MS: m/z Berechnet 545.0893 [M-Cl]⁺, gefunden 545.0890.

Durch Überschichten der NMR-Lösung mit Diethylether konnten Einkristalle erhalten werden.

1-Methyl-3-(*N*-(3-trifluormethylphenyl)aminocarbonylethyl)imidazol-2-ylidenruthenium(II)-*p*-cymol-dichlorid (29d)

Es wurde ein orange-brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 78 % (0.11 mmol, 65 mg) erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 9.47 (s, 1H, NH), 8.10 (s, 1H, H²), 7.80 (d, 1H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 7.55$ Hz, H⁶), 7.38 (t, 1H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 7.55$ Hz, H⁵), 7.30 (d, 1H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 7.55$ Hz, H⁴), 7.22 (s, 1H, H⁷ od. H⁸), 7.00 (s, 1H, H⁷ od. H⁸), 5.43 (d, 2H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 3.77$ Hz, CH-*p*-Cymol), 5.15 (d, 2H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 3.77$ Hz, CH-*p*-Cymol), 4.94 (bs, 1H, CH₂-N), 4.31 (bs, 1H, CH₂-N), 3.94 (s, 3H, Me-Imi), 2.79-3.04 (m, 3H, CH₂-CO, CH-*iso*-Propyl), 2.01 (s, 3H, Me-*p*-Cymol), 1.23 (d, 6H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 6.71$ Hz, Me-*iso*-Propyl).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): δ [ppm] = 173.8 (C⁹), 169.1 (C=O), 139.0 (C¹), 131.0 (q, $^2J_{13\text{C}-19\text{F}} = 32.17$ Hz, C³), 129.2 (C⁵), 124.6 (C⁷ od. C⁸), 123.9 (q, $^1J_{13\text{C}-19\text{F}} = 272.62$ Hz, CF₃), 122.8 (C⁶), 122.3 (C⁷ od. C⁸), 120.2 (q, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 3.66$ Hz, C⁴), 116.3 (q, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 3.65$ Hz, C²), 109.6 (C-*p*-Cymol), 99.3 (C-*p*-Cymol), 85.3 (C-*p*-Cymol), 82.4 (C-*p*-Cymol), 48.1 (CH₂-N), 40.5 (CH₂-CO), 39.5 (Me-Imi), 30.8 (CH-*iso*-Propyl), 22.3 (Me-*iso*-Propyl), 18.5 (Me-*p*-Cymol).

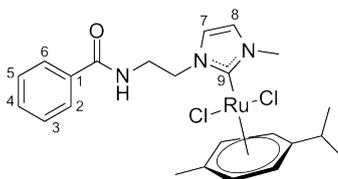
ESI-MS: m/z Berechnet 568.0916 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, gefunden 568.0915; Berechnet 602.0527 $[\text{M}-\text{H}^+]^-$, gefunden 602.0499; Berechnet 640.0264 $[\text{M}+\text{Cl}]^-$, gefunden 640.0253.

5.3.2.2. Aroyl-Carbene

Zwei Äquivalente (0.43 mmol) des Imidazoliumtetraphenylborats und drei Äquivalente (0.65 mmol) Tetramethylammoniumchlorid wurden in einer Mischung aus 5 mL Dichlormethan und 25 mL Acetonitril gegeben. Das Gefäß wurde abgedunkelt und dann 1.1 Äquivalente (0.24 mmol) Silber(I)oxid zugegeben. Die Mischung wurde für 1 Std. bei RT gerührt und dann ein Äquivalent (0.22 mmol) Ruthenium(II)-*p*-Cymol in 15 mL DCM zugegeben und für 72 Std. bei RT weiter gerührt. Die Mischung wurde anschließend über Celite filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der braune Rückstand wurde in wenig Chloroform aufgenommen und nochmal über Celite filtriert, um noch vorhandenes Tetraphenylboratsalz zu entfernen. Das Lösungsmittel wurden anschließend im Vakuum entfernt und der Rückstand an Luft getrocknet.

1-Methyl-3-(2-*N*-(benzoyl)aminoethyl)imidazol-2-ylidenruthenium(II)-*p*-cymol-dichlorid (30a)

Es wurde ein rot-brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 77 % (0.33 mmol, 178 mg) erhalten.



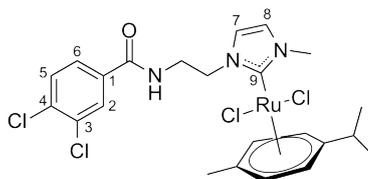
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): δ [ppm] = 7.80 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 4.51$ Hz, NH), 7.44 (d, 2H, $^3J_{1H-1H} = 7.19$ Hz, H² und H⁶), 7.35 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 7.19$ Hz, H⁴), 7.29 (t, 2H, $^3J_{1H-1H} = 7.66$ Hz, H³ und H⁵), 7.15 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.72$ Hz, H⁷ od. H⁸), 6.92 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.72$ Hz, H⁷ od. H⁸), 5.39 (d, 2H, $^3J_{1H-1H} = 5.00$ Hz, CH-*p*-Cymol), 5.09 (d, 2H, $^3J_{1H-1H} = 5.80$ Hz, CH-*p*-Cymol), 3.87 (s, 3H, Me-Imi), 2.90 (sept, 1H, $^3J_{1H-1H} = 6.90$ Hz, CH-*iso*-Propyl), 1.96 (s, 3H, Me-*p*-Cymol), 1.22 (d, 6H, $^3J_{1H-1H} = 6.90$ Hz, Me-*iso*-Propyl). Die CH₂-Gruppen konnten nicht beobachtet werden.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz): δ [ppm] = 173.6 (C⁹), 168.0 (C=O), 133.6 (C¹), 131.1 (C⁴), 128.3 (C³ und C⁵), 127.3 (C² und C⁶), 124.6 (C⁷ od. C⁸), 121.5 (C⁷ od. C⁸), 109.3 (C-*p*-Cymol), 99.5 (C-*p*-Cymol), 85.2 (CH-*p*-Cymol), 82.4 (CH-*p*-Cymol), 48.4 (CH₂), 39.5 (CH₂), 39.3 (Me-Imi), 30.6 (CH-*iso*-Propyl), 22.3 (Me-*iso*-Propyl), 18.5 (Me-*p*-Cymol).

ESI-MS: m/z Berechnet 500.1043 [M-Cl]⁺, gefunden 500.1047; Berechnet 464.1276 [M-2Cl-H⁺]⁺, gefunden 464.1284.

1-Methyl-3-(2-*N*-(3,4-dichlorbenzoyl)aminoethyl)imidazol-2-ylidenruthenium(II)-*p*-cymol-dichlorid (30b)

Es wurde ein rot-brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 70 % (0.13 mmol, 78 mg) erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 8.07 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 4.59$ Hz, NH), 7.88 (d, 1H, $^4J_{1H-1H} = 2.10$ Hz, H²), 7.57 (dd, 1H, $^3J_{1H-1H} = 8.40$ Hz, $^4J_{1H-1H} = 2.10$ Hz, H⁶), 7.41 (s, 1H, H⁵), 7.17 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.95$ Hz, H⁷), 6.99 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.95$ Hz, H⁸), 5.42 (d, 2H, $^3J_{1H-1H} = 5.84$ Hz, CH-*p*-Cymol), 5.14 (d, 2H, $^3J_{1H-1H} = 5.66$ Hz, CH-*p*-Cymol), 3.99-4.46 (bs, 2H, CH₂), 3.93 (s, 3H, Me-Imi), 3.30-3.77 (bs, 2H, CH₂), 2.93 (sept. 1H, $^3J_{1H-1H} = 6.85$ Hz, CH-*iso*-Propyl), 2.03 (s, 3H, Me-*p*-Cymol), 1.25 (d, 6H, $^3J_{1H-1H} = 6.85$ Hz, Me-*iso*-Propyl).

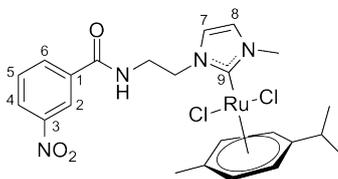
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz): δ [ppm] = 173.7 (C⁹), 166.0 (C=O), 135.5 (C¹ od. C⁴), 133.5 (C¹ od. C⁴), 132.5 (C³), 130.7 (C⁵), 129.9 (C²), 126.8 (C⁶), 124.9 (C⁸), 121.4 (C⁷), 109.5 (C-*p*-Cymol), 99.7 (C-*p*-Cymol), 85.1 (CH-*p*-Cymol), 82.7* (CH-*p*-Cymol), 48.1 (CH₂), 39.5 (Me-Imi), 39.0 (CH₂), 22.2 (Me-*iso*-Propyl), 18.6 (Me-*p*-Cymol).

*: Dieses Signal konnte nur indirekt über $^1\text{H-}^{13}\text{C-HSQC-NMR}$ -Spektroskopie beobachtet werden.

ESI-MS: m/z Berechnet 570.0234 [M-Cl]⁺, gefunden 570.0243; Berechnet 534.0496 [M-2Cl-H⁺]⁺, gefunden 532.0539.

1-Methyl-3-(2-*N*-(4-nitrobenzoyl)aminoethyl)imidazol-2-ylidenruthenium(II)-*p*-cymol-dichlorid (30c)

Es wurde ein brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 69 % (0.15 mmol, 89 mg) erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 8.62 (t, 1H, $^4J_{1H-1H} = 1.87$ Hz, H²), 8.27 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 4.69$ Hz, NH), 8.17 (ddd, $^3J_{1H-1H} = 8.18$ Hz, $^4J_{1H-1H} = 0.73$ Hz,

2.29 Hz, H⁴), 8.07 (dt, 1H, ³J_{1H-1H} = 7.88 Hz, ⁴J_{1H-1H} = 1.20 Hz, H⁶), 7.52 (t, 1H, ³J_{1H-1H} = 8.03 Hz, H⁵), 7.20 (d, 1H, ³J_{1H-1H} = 2.00 Hz, H⁷), 6.99 (d, 1H, ³J_{1H-1H} = 2.00 Hz, H⁸), 5.43 (d, 1H, ³J_{1H-1H} = 5.80 Hz, CH-*p*-Cymol), 5.14 (d, 1H, ³J_{1H-1H} = 5.80 Hz, CH-*p*-Cymol), 3.91 (s, 3H, Me-Imi), 2.92 (sept, 1H, CH-*iso*-Propyl), 2.03 (s, 3H, Me-*p*-Cymol), 1.25 (d, 6H, ³J_{1H-1H} = 6.92 Hz, Me-*iso*-Propyl). Die CH₂-Gruppen konnten nicht beobachtet werden.

¹³C-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ [ppm] = 173.7 (C⁹), 165.9 (C=O), 148.2 (C³), 135.5 (C¹), 133.6 (C⁶), 130.2 (C⁵), 128.4 (C⁴), 125.1 (C⁸), 123.3 (C²), 121.6 (C⁷), 109.6 (C-*iso*-Propyl), 100.0 (C-*p*-Cymol), 85.3 (CH-*p*-Cymol), 82.7* (CH-*p*-Cymol), 48.1 (CH₂), 39.6 (Me-Imi), 39.2 (CH₂), 30.9 (CH-*iso*-Propyl), 22.3 (Me-*iso*-Propyl), 18.7 (Me-*p*-Cymol). *: Dieses Signal konnte nur indirekt über ¹H-¹³C-HSQC-NMR-Spektroskopie beobachtet werden.

ESI-MS: *m/z* Berechnet 545.0893 [M-Cl]⁺, gefunden 545.0863.

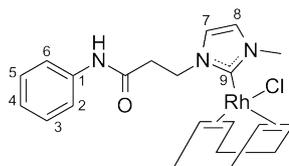
5.3.3. Rhodium-COD-Carben-Komplexe

5.3.3.1. *N*-Aryl-Carbene

Zwei Äquivalente (0.13 mmol) des Imidazoliumtetraphenylborats und drei Äquivalente (0.20 mmol) Tetramethylammoniumchlorid wurden in eine 1:1 (je 10 mL) Mischung aus Dichlormethan und Acetonitril gegeben. Das Gefäß wurde abgedunkelt und dann 1.1 Äquivalente (0.07 mmol) Silber(I)oxid zugegeben. Nach 16 Stunden Rühren bei RT wurde ein Äquivalent (0.65 mmol) 1,5-Cyclooctadienrhodium(I)chlorid-Dimer in 5 mL Dichlormethan zugegeben und für weitere 2 Tage bei RT gerührt. Die Mischung wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde in wenig Chloroform aufgenommen und die Suspension wieder über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde ebenfalls wieder am Rotationsverdampfer entfernt und das erhaltene Produkt an Luft trocknen gelassen.

1-Methyl-3-(*N*-phenylaminocarbonyl)ethylimidazol-2-ylidenrhodium(I)-cod-chlorid (**31a**)

Es wurde ein brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 91 % (0.12 mmol, 56 mg) erhalten.



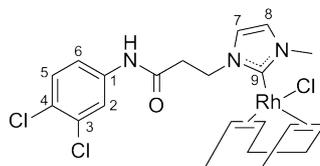
$^1\text{H-NMR}$ (Acetonitril- d_3 , 600 MHz): δ [ppm] = 9.03 (s, 1H, NH), 7.46 (d, 2H, $^3J_{1H-1H} = 7.90$ Hz, H^2 und H^6), 7.22 (t, 2H, $^3J_{1H-1H} = 7.90$ Hz, H^3 und H^5), 7.00 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 7.40$ Hz, H^4), 6.88 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.85$ Hz, H^7 od. H^8), 6.81 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.85$ Hz, H^7 od. H^8), 4.93 (m, 1H, CH-COD), 4.77-4.84 (m, 2H, CH-COD und $\text{CH}_2\text{-N}$), 4.36-4.44 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 3.99 (s, 3H, Me), 3.59-3.67 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{-CO}$), 3.41-3.46 (m, 1H, CH-COD), 3.30-3.53 (m, 1H, CH-COD), 2.79-2.84 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{-CO}$), 2.43-2.50 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{-COD}$), 2.35-2.42 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-COD}$), 2.27-2.33 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{-COD}$), 1.94-2.00 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-COD}$), 1.84-1.90 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-COD}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Acetonitril- d_3 , 151 MHz): δ [ppm] = 182.3 (d, $^1J_{13\text{C}-103\text{Rh}} = 49.20$ Hz, C^9), 170.1 ($\text{C}=\text{O}$), 140.0 (C^1), 129.6 (C^3 und C^5), 124.6 (C^4), 123.8 (C^7 od. C^8), 122.8 (C^7 od. C^8), 120.4 (C^2 und C^6), 98.9 (d, $^1J_{13\text{C}-103\text{Rh}} = 6.91$ Hz, CH-COD), 98.6 (d, $^1J_{13\text{C}-103\text{Rh}} = 6.91$ Hz, CH-COD), 70.4 (d, $^1J_{13\text{C}-103\text{Rh}} = 14.29$ Hz, CH-COD), 68.8 (d, $^1J_{13\text{C}-103\text{Rh}} = 14.29$ Hz, CH-COD), 48.5 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 40.1 ($\text{CH}_2\text{-CO}$), 38.5 (Me), 34.2 ($\text{CH}_2\text{-COD}$), 33.1 ($\text{CH}_2\text{-COD}$), 30.1 ($\text{CH}_2\text{-COD}$), 29.0 ($\text{CH}_2\text{-COD}$).

ESI-MS: m/z Berechnet 440.1209 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, gefunden 440.1203.

1-Methyl-3-(*N*-(3,4-dichlorphenyl)aminocarbonyl)ethylimidazol-2-ylidenrhodium(I)-cod-chlorid (31b)

Es wurde ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 75 % (0.11 mmol, 67.5 mg) erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): δ [ppm] = 9.35 (s, 1H, NH), 7.81 (d, 1H, $^4J_{1H-1H} = 2.33$ Hz, H^2), 7.31 (dd, 1H, $^4J_{1H-1H} = 2.33$ Hz, $^3J_{1H-1H} = 8.62$ Hz, H^6), 7.23 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 8.62$ Hz, H^5), 6.74 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.88$ Hz, H^7 od. H^8), 6.64 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.88$ Hz, H^7 od. H^8), 5.06-5.12 (m, 1H, CH-COD), 4.98-5.04 (m,

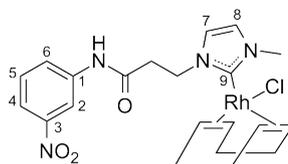
1H, CH-COD), 4.81 (ddd, 1H, $^2J_{1H-1H} = 13.28$ Hz, $^3J_{1H-1H} = 2.40$ Hz, 6.02 Hz, CH₂-N), 4.30 (dt, 1H, $^3J_{1H-1H} = 4.52$ Hz, 12.83 Hz, CH₂-N), 3.99 (dt, 1H, $^2J_{1H-1H} = 12.83$ Hz, $^3J_{1H-1H} = 2.40$ Hz, 6.02 Hz, CH₂-CO), 3.43-3.48 (m, 1H, CH-COD), 3.30-3.35 (m, 1H, CH-COD), 2.76 (ddd, $^2J_{1H-1H} = 13.17$ Hz, $^3J_{1H-1H} = 2.40$ Hz, 4.56 Hz, CH₂-CO), 2.33-2.54 (m, 4H, CH₂-COD), 1.99-2.08 (m, 2H, CH₂-COD), 1.90-1.98 (m, 2H, CH₂-COD).

¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ [ppm] = 181.7 (d, $^1J_{13C-103Rh} = 50.02$ Hz, C⁹), 169.2 (C=O), 138.0 (C¹), 132.1 (C³), 130.0 (C⁵), 126.6 (C⁴), 123.2 (C⁷ od. C⁸), 121.3 (C⁷ od. C⁸), 120.9 (C²), 118.7 (C⁶), 99.0 (d, $^1J_{13C-103Rh} = 5.41$ Hz, CH-COD), 69.8 (d, $^1J_{13C-103Rh} = 15.41$ Hz, CH-COD), 67.8 (d, $^1J_{13C-103Rh} = 14.49$ Hz, CH-COD), 48.0 (CH₂-N), 39.6 (CH₂-CO), 38.0 (Me), 33.4 (CH₂-COD), 32.4 (CH₂-COD), 29.3 (CH₂-COD), 28.2 (CH₂-COD).

ESI-MS: m/z Berechnet 508.0430 [M-Cl]⁺, gefunden 508.0424; Berechnet 542.0045 [M-H]⁻, gefunden 542.0528.

1-Methyl-3-(*N*-(3-nitrophenyl)aminocarbonyl)ethyl)imidazol-2-ylidenrhodium(I)-cod-chlorid (31c)

Es wurde ein orange-brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 93 % (0.08 mmol, 39.5 mg) erhalten.



¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ [ppm] = 9.61 (s, 1H, NH), 8.51 (t, 1H, $^4J_{1H-1H} = 2.13$ Hz, H²), 7.83-7.86 (m, 1H, H⁴ od. H⁶), 7.70-7.74 (m, 1H, H⁴ od. H⁶), 7.35 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 8.18$ Hz, H⁵), 6.77 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.89$ Hz, H⁷ od. H⁸), 6.64 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.89$ Hz, H⁷ od. H⁸), 5.07-5.13 (m, 1H, CH-COD), 4.99-5.05 (m, 1H, CH-COD), 4.84 (ddd, 1H, $^2J_{1H-1H} = 13.45$ Hz, $^3J_{1H-1H} = 2.45$ Hz, 6.06 Hz, CH₂-N), 4.34 (dt, 1H, $^3J_{1H-1H} = 4.47$ Hz, 12.89 Hz, CH₂-N), 4.09 (s, 3H, Me), 4.04 (dt, 1H, $^3J_{1H-1H} = 4.47$ Hz, 12.86 Hz, CH₂-CO), 3.45-3.51 (m, 1H, CH-COD), 3.31-3.36 (m, 1H, CH-COD), 2.82 (ddd, 1H, $^2J_{1H-1H} = 13.18$ Hz, $^3J_{1H-1H} = 2.35$ Hz, 4.40 Hz,

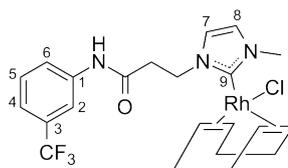
CH₂-CO), 2.33-2.55 (m, 4H, CH₂-COD), 2.00-2.09 (m, 2H, CH₂-COD), 1.90-1.98 (m, 2H, CH₂-COD).

¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ [ppm] = 181.7 (d, ¹J_{13C-103Rh} = 48.55 Hz, C⁹), 169.5 (C=O), 148.4 (C³), 139.5 (C¹), 129.2 (C⁵), 125.2 (C⁴ od. C⁶), 123.3 (C⁷ od. C⁸), 121.3 (C⁷ od. C⁸), 118.3 (C⁴ od. C⁶), 114.3 (C²), 99.0 (d, ¹J_{13C-103Rh} = 6.60 Hz, CH-COD), 69.8 (d, ¹J_{13C-103Rh} = 15.41 Hz, CH-COD), 67.8 (d, ¹J_{13C-103Rh} = 14.67 Hz, CH-COD), 48.0 (CH₂-N), 39.6 (CH₂-CO), 38.0 (Me), 33.4 (CH₂-COD), 32.3 (CH₂-COD), 29.4 (CH₂-COD), 28.2 (CH₂-COD).

ESI-MS: ^{m/z} Berechnet 485.1060 [M-Cl]⁺, gefunden 485.1054; Berechnet 519.0676 [M-H]⁻, gefunden 519.1157.

1-Methyl-3-(*N*-(3-trifluormethylphenyl)aminocarbonyl)ethyl)imidazol-2-yliden-rhodium(I)-cod-chlorid (31d)

Es wurde ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 92 % (0.17 mmol, 93.6 mg) erhalten.



¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ [ppm] = 9.36 (s, 1H, NH), 7.85 (s, 1H, H²), 7.59 (d, 1H, ³J_{1H-1H} = 7.99 Hz, H⁶), 7.28 (t, 1H, ³J_{1H-1H} = 7.93 Hz, H⁵), 7.23 (d, 1H, ³J_{1H-1H} = 7.84 Hz, H⁴), 6.73 (d, 1H, ³J_{1H-1H} = 1.89 Hz, H⁷), 6.59 (d, 1H, ³J_{1H-1H} = 1.89 Hz, H⁸), 5.05-5.11 (m, 1H, CH-COD), 4.97-5.03 (m, 1H, CH-COD), 4.81 (ddd, 1H, ²J_{1H-1H} = 13.43 Hz, ³J_{1H-1H} = 2.37 Hz, 6.03 Hz, CH₂-N), 4.30 (dt, 1H, ²J_{1H-1H} = 13.06 Hz, ³J_{1H-1H} = 4.49 Hz, CH₂-N), 4.05 (s, 3H, Me), 3.98 (dt, 1H, ³J_{1H-1H} = 5.93 Hz, 12.81 Hz, CH₂-CO), 3.41-3.46 (m, 1H, CH-COD), 3.27-3.33 (m, 1H, CH-COD), 2.76 (ddd, 1H, ²J_{1H-1H} = 13.15 Hz, ³J_{1H-1H} = 2.07 Hz, 2.33 Hz, 4.45 Hz, CH₂-CO), 2.44-2.51 (m, 1H, CH₂-COD), 2.31-2.42 (m, 3H, CH₂-COD), 1.98-2.07 (m, 2H, CH₂-COD), 1.88-1.95 (m, 2H, CH₂-COD).

¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ [ppm] = 181.7 (d, ¹J_{13C-103Rh} = 50.15 Hz, C⁹), 169.4 (C=O), 139.0 (C¹), 130.8 (q, ²J_{13C-19F} = 33.39 Hz, 31.99 Hz, C³), 128.9 (C⁵), 123.9 (q, ¹J_{13C-19F} = 271.25 Hz, CF₃), 123.3 (C⁷), 122.6 (C⁶), 121.3 (C⁸), 120.2 (q,

$^3J_{13C-19F} = 3.29$ Hz, 4.40 Hz, C⁴), 116.2 (q, $^3J_{13C-19F} = 3.29$ Hz, 4.40 Hz, C²), 99.0 (d, $^1J_{13C-103Rh} = 2.20$ Hz, CH-COD), 98.9 (d, $^1J_{13C-103Rh} = 2.20$ Hz, CH-COD), 69.7 (d, $^1J_{13C-103Rh} = 13.78$ Hz, CH-COD), 67.8 (d, $^1J_{13C-103Rh} = 14.89$ Hz, CH-COD), 48.0 (CH₂-N), 39.7 (CH₂-CO), 38.0 (Me), 33.4 (CH₂-COD), 32.4 (CH₂-COD), 29.3 (CH₂-COD), 28.2 (CH₂-COD).

ESI-MS: m/z Berechnet 508.1083 [M-Cl]⁺, gefunden 508.1085; Berechnet 542.0699 [M-Cl]⁻, gefunden 542.1028.

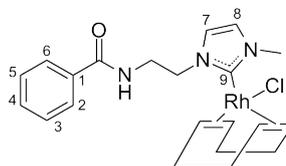
Durch Übersichten der NMR-Lösung mit Diethylether konnten Einkristalle erhalten werden.

5.3.3.2. Aroyl-Carbene

Zwei Äquivalente (0.28 mmol) des Imidazoliumtetraphenylborats und drei Äquivalente (0.43 mmol) Tetramethylammoniumchlorid wurden in einer Mischung aus 10 mL Dichlormethan und 25 mL Acetonitril gegeben. Das Gefäß wurde abgedunkelt und dann 1.1 Äquivalente (0.15 mmol) Silber(I)oxid zugegeben. Nach einer Stunde Rühren bei RT wurde ein Äquivalent (0.14 mmol) 1,5-Cyclooctadienrhodium(I)chlorid-Dimer in 10 mL Dichlormethan zugegeben und für weitere 16 Stunde bei RT gerührt. Die Mischung wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde in wenig Chloroform aufgenommen und die Suspension wieder über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde ebenfalls wieder am Rotationsverdampfer entfernt und das erhaltene Produkt an Luft trocknen gelassen.

1-Methyl-3-(2-N-(benzoyl)aminoethyl)imidazol-2-ylidenrhodium(I)-cod-chlorid (32a)

Es wurde ein orange-brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 89 % (0.24 mmol, 116 mg) erhalten.



¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ [ppm] = 7.78-7.85 (m, 3H, NH, H² und H⁶), 7.39 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 7.44$ Hz, H⁴), 7.32 (t, 2H, $^3J_{1H-1H} = 7.76$, H³ und H⁵), 6.74 (d, 1H,

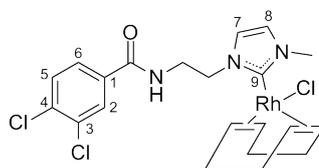
$^3J_{1H-1H} = 1.88$ Hz, H⁷ od. H⁸), 6.72 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.88$ Hz, H⁷ od. H⁸), 4.95-5.00 (m, 1H, CH-COD), 4.89-4.94 (m, 1H, CH-COD), 4.82-4.89 (m, 1H, CH₂-NH), 4.70 (dt, 1H, $^3J_{1H-1H} = 4.53$ Hz, 13.71 Hz, CH₂-CH₂-NH), 4.29-4.36 (m, 1H, CH₂-CH₂-NH), 4.12-4.19 (m, 1H, CH₂-NH), 4.07 (s, 3H, Me), 3.32-3.41 (m, 2H, CH-COD), 2.29-2.46 (m, 4H, CH₂-COD), 1.86-1.98 (m, 4H, CH₂-COD).

¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ [ppm] = 181.5 (d, $^1J_{13C-103Rh} = 49.49$ Hz, C⁹), 168.0 (C=O), 133.7 (C¹), 131.2 (C⁴), 128.2 (C³ und C⁵), 127.3 (C² und C⁶), 122.6 (C⁷ od. C⁸), 121.6 (C⁷ od. C⁸), 98.5 (d, $^1J_{13C-103Rh} = 6.60$ Hz, CH-COD), 97.9 (d, $^1J_{13C-103Rh} = 6.60$ Hz, CH-COD), 68.8 (d, $^1J_{13C-103Rh} = 14.31$ Hz, CH-COD), 67.4 (d, $^1J_{13C-103Rh} = 14.31$ Hz, CH-COD), 49.3 (CH₂-CH₂-NH), 40.1 (CH₂-NH), 38.2 (Me) 33.0 (CH₂-COD), 32.7 (CH₂-COD), 28.9 (CH₂-COD), 28.6 (CH₂-COD).

ESI-MS: m/z Berechnet 440.1209 [M-Cl]⁺, gefunden 440.1211.

1-Methyl-3-(2-N-(3,4-dichlorbenzoyl)aminoethyl)imidazol-2-ylidenrhodium(I)-cod-chlorid (32b)

Es wurde ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 91 % (0.16 mmol, 88 mg) erhalten.



¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ [ppm] = 8.02 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 5.36$ Hz, NH), 7.99 (d, 1H, $^4J_{1H-1H} = 1.92$ Hz, H²), 7.68 (dd, 1H, $^3J_{1H-1H} = 8.44$ Hz, $^4J_{1H-1H} = 1.92$ Hz, H⁶), 7.42 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 8.44$ Hz, H⁵), 6.77-6.80 (m, 2H, H⁷ und H⁸), 4.99-5.06 (m, 1H, CH-COD), 4.91-4.98 (m, 1H, CH-COD), 4.83-4.90 (m, 1H, CH₂-NH), 4.78-4.83 (m, 1H, CH₂-CH₂-NH), 4.33-4.37 (m, 1H, CH₂-CH₂-NH), 4.15-4.22 (m, 1H, CH₂-NH), 4.11 (s, 3H, Me), 3.36-3.44 (m, 2H, CH-COD), 2.31-2.50 (m, 4H, CH₂-COD), 1.95-2.02 (m, 4H, CH₂-COD).

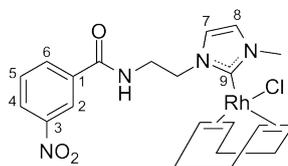
¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ [ppm] = 181.6 (d, $^1J_{13C-103Rh} = 49.18$ Hz, C⁹), 165.9 (C=O), 135.5 (C¹ od. C³ od. C⁴), 133.6 (C¹ od. C³ od. C⁴), 132.6 (C¹ od. C³ od. C⁴), 130.2 (C⁵), 129.9 (C²), 126.6 (C⁶), 122.3 (C⁷ od. C⁸), 121.8 (C⁷ od. C⁸), 98.8 (d, $^1J_{13C-103Rh} = 6.50$ Hz, CH-COD), 98.0 (d, $^1J_{13C-103Rh} = 7.07$ Hz, CH-COD), 68.9 (d, $^1J_{13C-103Rh} = 14.41$ Hz, CH-COD), 67.8 (d, $^1J_{13C-103Rh} = 14.41$ Hz, CH-COD), 48.9

(CH₂-CH₂-NH), 40.0 (CH₂-NH), 38.3 (Me) 32.9 (CH₂-COD), 32.8 (CH₂-COD), 28.9 (CH₂-COD), 28.7 (CH₂-COD).

ESI-MS: m/z Berechnet 508.0430 [M-Cl]⁺, gefunden 508.0438.

1-Methyl-3-(2-N-(4-nitrobenzoyl)aminoethyl)imidazol-2-ylidenrhodium(I)-codchlorid (32c)

Es wurde ein gelb-brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 92 % (0.19 mmol, 99 mg) erhalten.



¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ [ppm] = 8.66 (t, 1H, $^4J_{1H-1H} = 2.04$ Hz, H²), 8.24 (ddd, 1H, $^3J_{1H-1H} = 8.30$ Hz, $^4J_{1H-1H} = 1.22$ Hz, 1.09 Hz, H⁴), 8.20 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 4.25$ Hz, NH), 8.13-8.16 (m, 1H, H⁶), 7.52 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 7.89$ Hz, H⁵), 6.78-6.80 (m, 2H, H⁷ und H⁸), 4.98-5.04 (CH-COD), 4.87-4.91 (m, 3H, CH₂-NH, CH₂-CH₂-NH, CH-COD), 4.31-4.37 (m, 1H, CH₂-CH₂-NH), 4.18-4.25 (m, 1H, CH₂-NH), 4.12 (s, 3H, Me), 3.36-3.43 (m, 2H, CH-COD), 2.31-2.49 (m, 4H, CH₂-COD), 1.91-2.01 (m, 4H, CH₂-COD).

¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ [ppm] = 181.8 (d, $^1J_{13C-103Rh} = 49.90$ Hz, C⁹), 165.9 (C=O), 148.2 (C¹), 135.7 (C³), 133.1 (C⁶), 129.3 (C⁵), 125.7 (C⁴), 123.2 (C²), 122.3 (C⁷ od. C⁸), 122.0 (C⁷ od. C⁸), 98.9 (d, $^1J_{13C-103Rh} = 6.60$ Hz, CH-COD), 98.2 (d, $^1J_{13C-103Rh} = 6.60$ Hz, CH-COD), 69.0 (d, $^1J_{13C-103Rh} = 15.41$ Hz, CH-COD), 67.8 (d, $^1J_{13C-103Rh} = 15.41$ Hz, CH-COD), 48.9 (CH₂-CH₂-NH), 40.0 (CH₂-NH), 38.4 (Me) 33.0 (CH₂-COD), 32.9 (CH₂-COD), 28.9 (CH₂-COD), 28.7 (CH₂-COD).

ESI-MS: m/z Berechnet 485.1060 [M-Cl]⁺, gefunden 485.1054.

5.3.4. Rhodium-Cp*-Carben-Komplexe

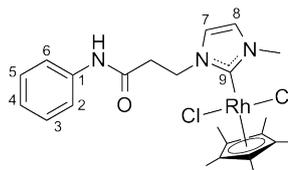
Zwei Äquivalente (0.24 mmol) des Imidazoliumtetraphenylborats und drei Äquivalente (0.36 mmol) Tetramethylammoniumchlorid wurden zu eine 1:1 (je 20 mL) Mischung aus Dichlormethan und Acetonitril gegeben. Das Gefäß wurde abgedunkelt und dann

1.1 Äquivalente (0.14 mmol) Silber(I)oxid zu geben. Nach einer Stunde Rühren bei RT wurde ein Äquivalent (0.12 mmol) Dichloro(pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(II)-Dimer in 5 mL Dichlormethan zugegeben und für weitere 16 Stunden bei RT gerührt. Die Mischung wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde in wenig Chloroform aufgenommen und die Suspension wieder über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde ebenfalls wieder am Rotationsverdampfer entfernt und das erhaltene Produkt an Luft trocknen gelassen.

5.3.4.1. *N*-Aryl-Carbene

1-Methyl-3-(*N*-phenylaminocarbonyl)ethylimidazol-2-ylidenrhodium(III)-Cp*-dichlorid (**33a**)

Es wurde ein brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 81 % (0.20 mmol, 105 mg) erhalten.



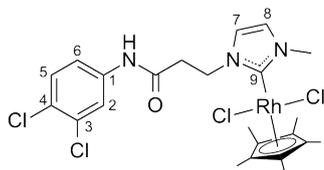
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): δ [ppm] = 9.44 (s, 1H, NH), 7.63 (d, 2H, $^3J_{1H-1H} = 8.38$ Hz, H^2 und H^6), 7.21 (t, 2H, $^3J_{1H-1H} = 7.97$ Hz, H^3 und H^5), 7.14 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.94$ Hz, H^7 od. H^8), 7.00 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.94$ Hz, H^7 od. H^8), 6.99 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 7.39$ Hz, H^4), 5.02 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 10.33$ Hz, $\text{CH}_2\text{-N}$), 4.08-4.16 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 3.92 (s, 3H, Me-Imi), 3.05 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 10.33$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CO}$), 2.68-2.78 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{-CO}$), 1.50 (s, 15H, Me-Cp*).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz): δ [ppm] = 170.0 (d, $^1J_{13\text{C}-103\text{Rh}} = 57.69$ Hz, C^9), 168.6 ($\text{C}=\text{O}$), 138.6 (C^1), 128.7 (C^3), 125.2 (C^7 od. C^8), 123.7 (C^4), 122.4 (C^7 od. C^8), 119.5 (C^2 und C^6), 96.4 (d, $^1J_{13\text{C}-103\text{Rh}} = 6.04$ Hz, C-Cp*), 48.0 ($\text{CH}_2\text{-N}$), 40.8 ($\text{CH}_2\text{-CO}$), 38.9 (Me-Imi), 9.4 (s, 15H, Me-Cp*).

ESI-MS: m/z Berechnet 502.1132 [M-C^-] $^+$, gefunden 502.1126.

1-Methyl-3-(*N*-(3,4-dichlorphenyl)aminocarbonyl)ethylimidazol-2-ylidenrhodium(III)-Cp*-dichlorid (**33b**)

Es wurde ein rot-brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 88 % (0.31 mmol, 189 mg) erhalten.



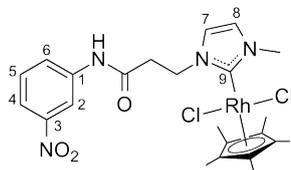
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): δ [ppm] = 9.97 (s, 1H, NH), 7.99 (d, 1H, $^4J_{1H-1H} = 2.23$ Hz, H²), 7.52 (dd, 1H, $^3J_{1H-1H} = 8.72$ Hz, $^4J_{1H-1H} = 2.23$ Hz, H⁶), 7.26 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.84$ Hz, H⁷ od. H⁸), 7.04 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.84$ Hz, H⁷ od. H⁸), 4.99-5.01 (m, 1H, CH₂-N), 4.10-4.18 (m, 1H, CH₂-N), 3.95 (s, 3H, Me-Imi), 3.02-3.10 (m, 1H, CH₂-CO), 2.78-2.87 (m, 1H, CH₂-CO), 1.53 (s, 15H, Me-Cp*).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz): δ [ppm] = 170.0 (d, $^1J_{13C-103Rh} = 56.44$ Hz, C⁹), 168.8 (C=O), 138.3 (C¹), 132.1 (C³), 130.1 (C⁵), 126.3 (C⁴), 125.1 (C⁷ od. C⁸), 122.5 (C⁷ od. C⁸), 121.0 (C²), 118.9 (C⁶), 96.4 (d, $^1J_{13C-103Rh} = 6.97$ Hz, C-Cp*), 47.4 (CH₂-N), 40.1 (CH₂-CO), 38.9 (Me-Imi), 9.3 (Me-Cp*).

ESI-MS: m/z Berechnet 572.0323 [M-Cl]⁺, gefunden 572.0319.

1-Methyl-3-(*N*-(3-nitrophenyl)aminocarbonyl)ethylimidazol-2-ylidenrhodium(III)-Cp*-dichlorid (**33c**)

Es wurde ein brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 88 % (0.24 mmol, 138 mg) erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 600 MHz): δ [ppm] = 10.63 (s, 1H, NH), 8.96 (bs, 1H, H²), 7.91-7.92 (m, 1H, H⁶), 7.90-7.91 (m, 1H, H⁴), 7.61 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 8.19$ Hz, H⁵), 7.55

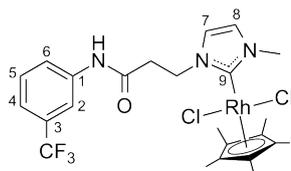
(bs, 1H, H⁷), 7.47 (bs, 1H, H⁸), 4.81-4.90 (m, 1H, CH₂-N), 4.22-4.30 (m, 1H, CH₂-N), 3.89 (s, 3H, Me-Imi), 2.99 (q, 2H, ³J_{1H-1H} = 7.23 Hz, 6.91 Hz, CH₂-CO), 1.49 (s, 15H, Me-Cp*).

¹³C-NMR (DMSO-d₆, 151 MHz): δ [ppm] = 170.0 (C=O), 169.1 (d, ¹J_{13C-103Rh} = 88.33 Hz, C⁹), 148.0 (C¹), 140.2 (C³), 130.2 (C⁵), 125.3 (C⁸), 124.9 (C⁶), 122.7 (C⁷), 117.7 (C⁴), 113.0 (C²), 95.8 (d, ¹J_{13C-103Rh} = 6.61 Hz, C-Cp*), 45.9 (CH₂-N), 40.4 (CH₂-CO), 38.6 (Me-Imi), 8.9 (Me-Cp*).

ESI-MS: *m/z* Berechnet 547.0983 [M-Cl]⁺, gefunden 547.0976.

1-Methyl-3-(*N*-(3-trifluormethylphenyl)aminocarbonyl)ethyl)imidazol-2-yliden-rhodium(III)-Cp*-dichlorid (33d)

Es wurde ein brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 85 % (0.17 mmol, 105 mg) erhalten.



¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ [ppm] = 9.99 (s, 1H, NH), 8.12 (s, 1H, H²), 7.85 (d, 1H, ³J_{1H-1H} = 7.64 Hz, H⁶), 7.37 (t, 1H, ³J_{1H-1H} = 7.85 Hz, H⁵), 7.28 (d, 1H, ³J_{1H-1H} = 7.64 Hz, H⁴), 7.22 (d, 1H, ³J_{1H-1H} = 1.88 Hz, H⁷ od. H⁸), 7.06 (d, 1H, ³J_{1H-1H} = 1.88 Hz, H⁷ od. H⁸), 5.08 (t, 1H, ³J_{1H-1H} = 9.42 Hz, CH₂-N), 4.14-4.23 (m, 1H, CH₂-N), 3.98 (s, 3H, Me-Imi), 3.11 (t, 1H, ³J_{1H-1H} = 9.42 Hz, CH₂-CO), 2.79-2.89 (m, 1H, CH₂-CO), 1.57 (s, 15H, Me-Cp*).

¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ [ppm] = 170.0 (d, ¹J_{13C-103Rh} = 56.12 Hz, C⁹), 168.9 (C=O), 139.2 (C¹), 130.8 (q, ²J_{13C-19F} = 33.01 Hz, 31.91 Hz, C³), 129.1 (C⁵), 125.1 (C⁷ od. C⁸), 122.5 (C⁶), 122.4 (C⁷ od. C⁸), 123.9 (q, ¹J_{13C-19F} = 271.80 Hz, CF₃), 119.9 (q, ¹J_{13C-19F} = 3.23 Hz, C⁴), 116.0 (q, ³J_{13C-19F} = 2.77 Hz, C²), 96.4 (d, ¹J_{13C-103Rh} = 6.94 Hz, C-Cp*), 47.7 (CH₂-N), 40.4 (CH₂-CO), 38.9 (Me-Imi), 9.2 (Me-Cp*).

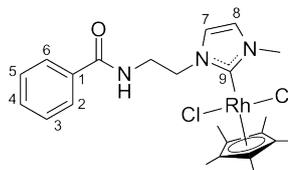
ESI-MS: *m/z* Berechnet 570.1006 [M-Cl]⁺, gefunden 570.1000.

5.3.4.2. Aroyl-Carbene

Zwei Äquivalente (0.25 mmol) des Imidazoliumtetraphenylborats und drei Äquivalente (0.37 mmol) Tetramethylammoniumchlorid wurden zu einer Mischung aus 5 mL Dichlormethan und 25 mL Acetonitril gegeben. Das Gefäß wurde abgedunkelt und dann 1.1 Äquivalente (0.14 mmol) Silber(I)oxid zugegeben. Nach einer Stunde Rühren bei RT wurde ein Äquivalent (0.13 mmol) Dichloro(pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(II)-Dimer in 15 mL Dichlormethan zugegeben und für weitere 16 Stunden bei RT gerührt. Die Mischung wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde in wenig Chloroform aufgenommen und die Suspension wieder über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde ebenfalls wieder am Rotationsverdampfer entfernt und das erhaltene Produkt an Luft trocknen gelassen.

1-Methyl-3-(2-*N*-(benzoyl)aminoethyl)imidazol-2-ylidenrhodium(III)-Cp*-dichlorid (34a)

Es wurde ein orange-brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 88 % (0.25 mmol, 133 mg) erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): δ [ppm] = 8.15-8.20 (m, 1H, NH), 7.73-7.77 (m, 2H, H^2 und H^6), 7.25-7.31 (m, 3H, H^3 , H^4 und H^5), 7.19 (d, 1H, $^3J_{\text{H}-1\text{H}} = 2.14$ Hz, H^7 od. H^8), 6.95 (d, 1H, $^3J_{\text{H}-1\text{H}} = 2.14$ Hz, H^7 od. H^8), 5.29 (dt, 1H, $^3J_{\text{H}-1\text{H}} = 12.48$ Hz, 5.02 Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}$), 4.17-4.28 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{-NH}$), 4.01 (d, 1H, $^3J_{\text{H}-1\text{H}} = 12.48$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}$), 3.87 (s, 3H, Me-Imi), 3.45 (d, 1H, $^3J_{\text{H}-1\text{H}} = 14.00$ Hz, $\text{CH}_2\text{-NH}$), 1.50 (s, 15H, Me-Cp*).

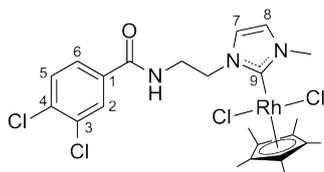
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz): δ [ppm] = 169.6 (d, $^1J_{^{13}\text{C}-^{103}\text{Rh}} = 57.60$ Hz), 168.1 (C=O), 133.7 (C^1), 131.1 (C^4), 128.3 (C^3 und C^5), 127.5 (C^2 und C^6), 125.3 (C^7 od. C^8), 122.2 (C^7 od. C^8), 96.4 (d, $^1J_{^{13}\text{C}-^{103}\text{Rh}} = 7.63$ Hz, C-Cp*), 47.9 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}$), 39.6 ($\text{CH}_2\text{-NH}$), 38.9 (Me-Imi), 9.3 (Me-Cp*).

ESI-MS: m/z Berechnet 548.1061 $[\text{M-Cl}]^+$, gefunden 548.1069.

Durch Übersichten der NMR-Lösung mit Diethylether konnten Einkristalle erhalten werden.

1-Methyl-3-(2-*N*-(3,4-dichlorbenzoyl)aminoethyl)imidazol-2-ylidenrhodium(III)-Cp*-dichlorid (34b)

Es wurde ein dunkel oranger Feststoff mit einer Ausbeute von 97 % (0.24 mmol, 146 mg) erhalten.



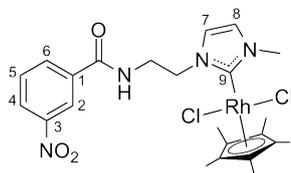
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): δ [ppm] = 8.48 (bs, 1H, NH), 7.92 (d, 1H, $^4J_{1\text{H}-1\text{H}} = 1.94$ Hz, H²), 7.71 (dd, 1H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 8.59$ Hz, $^4J_{1\text{H}-1\text{H}} = 1.94$ Hz, H⁶), 7.46 (d, 1H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 8.59$ Hz, H⁵), 7.23 (d, 1H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 1.94$ Hz, H⁷), 7.01 (d, 1H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 1.94$ Hz, H⁸), 5.42 (t, 1H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 11.91$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}$), 4.28-4.39 (m, 1H, $\text{CH}_2\text{-NH}$), 4.06 (d, 1H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 11.91$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}$), 3.96 (s, 3H, Me-Imi), 3.44 (d, 1H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 13.79$ Hz, $\text{CH}_2\text{-NH}$), 1.58 (s, 15H, Me-Cp*).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz): δ [ppm] = 170.1 (C⁹), 166.3 (C=O), 135.6 (C¹ od. C⁴), 133.7 (C¹ od. C⁴), 132.6 (C³), 131.1 (C⁵), 130.1 (C²), 127.1 (C⁶), 125.4 (C⁸), 122.4 (C⁷), 96.7 (d, $^1J_{13\text{C}-103\text{Rh}} = 6.57$ Hz, C-Cp*), 47.9 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}$), 39.5 ($\text{CH}_2\text{-NH}$), 39.2 (Me-Imi), 9.5 (Me-Cp*).

ESI-MS: m/z Berechnet 570.0353 [M-Cl]⁺, gefunden 570.0352; Berechnet 534.0586 [M-2Cl-H]⁺, gefunden 534.0644; Berechnet 608.0033 [M+H]⁻, gefunden 608.0090.

1-Methyl-3-(2-*N*-(4-nitrobenzoyl)aminoethyl)imidazol-2-ylidenrhodium(III)-Cp*-dichlorid (34c)

Es wurde ein brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 89 % (0.29 mmol, 169 mg) erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): δ [ppm] = 8.57 - 8.63 (m, 2H, NH und H²), 8.17 (d, 1H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 7.79$ Hz, H⁴), 8.13 (dd, 1H, $^3J_{1\text{H}-1\text{H}} = 8.02$ Hz, $^4J_{1\text{H}-1\text{H}} = 1.94$ Hz,

H⁶), 7.55 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 7.92$ Hz, H⁵), 7.24 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.97$ Hz, H⁷ od. H⁸), 7.00 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.97$ Hz, H⁷ od. H⁸), 5.43 (dt, 1H, $^2J_{1H-1H} = 12.79$ Hz, $^3J_{1H-1H} = 3.89$ Hz, CH₂-CH₂-NH), 4.34-4.44 (m, 1H, CH₂-NH), 4.06 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 12.87$ Hz, CH₂-CH₂-NH), 3.92 (s, 3H, Me-Imi), 3.42 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 13.37$ Hz, CH₂-NH), 1.55 (s, 15H, Me-Cp*).

¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ [ppm] = 170.2 (d, $^1J_{13C-103Rh} = 15.16$ Hz, C⁹), 165.9 (C=O), 148.1 (C¹), 135.5 (C³), 133.7 (C⁶), 130.3 (C⁵), 125.5 (C⁴ od. C⁷ od. C⁸), 125.4 (C⁴ od. C⁷ od. C⁸), 123.2 (C²), 122.3 (C⁷ od. C⁸), 96.7 (d, $^1J_{13C-103Rh} = 6.76$ Hz, C-Cp*), 47.7 (CH₂-CH₂-NH), 39.4 (CH₂-NH), 39.0 (Me-Imi), 9.4 (Me-Cp*).

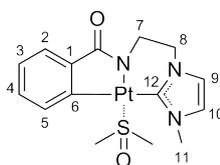
ESI-MS: m/z Berechnet 547.0983 [M-Cl]⁺, gefunden 547.0978.

5.4. Orthometallierte Platincarbon-Komplexe

5.4.1. DMSO-Komplexe

Komplex 36a

Ein Äquivalent (0.49 mmol, 130 mg) PtCl₂ wurde bei 90 °C in wenig 3 mL DMSO gelöst und dann drei Äquivalente (1.46 mmol, 202 mg) K₂CO₃ und ein Äquivalent (0.49 mmol, 151 mg) des 1-Methyl-3-(2-*N*-(benzoyl)aminoethyl)imidazoliumbromid (**23a**) zugegeben. Die Mischung wurde für 16 Stunden bei 100 °C gerührt. Anschließend wurde der noch vorhandene Feststoff abfiltriert und das Filtrat auf die 10-fache Menge Wasser gegeben. Die Lösung wurde dreimal mit wenig Chloroform ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt. Es wurde ein beiger Feststoff mit einer Ausbeute von 59.4 % (0.29 mmol, 144 mg) erhalten.



¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ [ppm] = 7.60 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 7.51$ Hz, H²), 7.29 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 7.28$ Hz, H⁵), 7.21 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 7.35$ Hz, H³ od. H⁴), 7.10 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 7.35$ Hz, H³ od. H⁴), 6.94 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.23$ Hz, H⁹ od. H¹⁰),

6.91 (d, 1H, ${}^3J_{1H-1H} = 1.23$ Hz, H⁹ od. H¹⁰), 4.03 (bs, 2H, H⁸), 3.90 (s, 3H, H¹¹), 3.56 (s, 6H, DMSO).

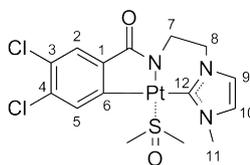
${}^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ [ppm] = 183.3 (C=O), 173.4 (C¹²), 150.0 (C¹ od. C⁶), 144.2 (C¹ od. C⁶), 131.7 (C⁵), 130.0 (C³ od. C⁴), 127.5 (C²), 124.6 (C³ od. C⁴), 122.3 (C¹⁰), 120.9 (C⁹), 53.7 (C⁸), 49.0 (b, DMSO), 44.4 (C⁷), 38.4 (C¹¹).

ESI-MS: m/z Berechnet 501.0924 [M+H⁺]⁺, gefunden 501.1010.

Elementaranalyse für C₁₅H₁₉N₃O₂PtS·0.85 CHCl₃ [%]: Berechnet: C, 31.63; H, 3.32; N, 6.98; gefunden: C, 31.46; H, 3.16; N, 7.20.

Komplex 36b

Ein Äquivalent (0.51 mmol, 136 mg) PtCl₂ wurde bei 90 °C in wenig 3 mL DMSO gelöst und dann drei Äquivalente (1.55 mmol, 214 mg) K₂CO₃ und ein Äquivalent (0.51 mmol, 193 mg) des 1-Methyl-3-(2-*N*-(3,4-dichlorbenzoyl)aminoethyl)imidazoliumbromid (**23b**) zugegeben. Die Mischung wurde für 24 Stunden bei 100 °C gerührt. Anschließend wurde der noch vorhandene Feststoff abfiltriert und das Filtrat auf die 10-fache Menge Wasser gegeben. Die Lösung wurde dreimal mit viel Chloroform ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt. Es wurde ein hellbrauner Feststoff mit einer Ausbeute von 55.3 % (0.55 mmol, 161 mg) erhalten.



${}^1\text{H}$ -NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7.63 (s, 1H, H²), 7.35 (s, 1H, H⁵), 6.99 (d, 1H, ${}^3J_{1H-1H} = 1.80$ Hz, H⁹), 6.97 (d, 1H, ${}^3J_{1H-1H} = 1.80$ Hz, H¹⁰), 4.05 (bs, 2H, H⁸), 3.94 (s, 3H, H¹¹), 3.55 (s, 6H, DMSO).

${}^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ [ppm] = 181.4 (C=O), 171.4 (C¹²), 149.8 (C¹ od. C³ od. C⁴ od. C⁶), 144.5 (C¹ od. C³ od. C⁴ od. C⁶), 133.3 (C⁵), 133.2 (C¹ od. C³ od. C⁴ od. C⁶), 128.9 (C⁹), 128.4 (C¹ od. C³ od. C⁴ od. C⁶), 122.5 (C¹⁰), 121.2 (C⁹), 53.7 (C⁸), 49.0 (b, DMSO), 44.4 (C⁷), 38.5 (C¹¹).

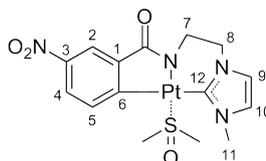
ESI-MS: m/z Berechnet 569.0145 [M+H⁺]⁺, gefunden 569.0137.

Elementaranalyse für C₁₅H₁₇Cl₂N₃O₂PtS [%]: Berechnet: C, 31.64; H, 3.01; N, 7.38; gefunden: C, 32.37; H, 3.32; N, 7.16.

Die Substanz zeigt nach Anregung durch UV-Licht der Wellenlängen 254 und 366 nm gelbe Lumineszenz.

Komplex 36c

Ein Äquivalent (0.60 mmol, 161 mg) PtCl_2 wurde bei 90°C in 3 mL DMSO gelöst und dann drei Äquivalente (1.82 mmol, 252 mg) K_2CO_3 und ein Äquivalent (0.60 mmol, 216 mg) des 1-Methyl-3-(2-*N*-(4-nitrobenzoyl)aminoethyl)imidazoliumbromid (**23c**) zugegeben. Die Mischung wurde für 18 Stunden bei 100°C gerührt. Anschließend wurde der noch vorhandene Feststoff abfiltriert und das Filtrat auf die 10-fache Menge Wasser gegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde wiederum abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an Luft getrocknet. Es wurde ein orange-gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 57 % (0.34 mmol, 188 mg) erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz): δ [ppm] = 8.33 (d, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 2.53$ Hz, H^2), 8.01 (dd, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 8.33$ Hz, $^4J_{\text{H}-\text{H}} = 2.40$ Hz, 2.66 Hz, H^4), 7.51 (d, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 8.19$ Hz, H^5), 7.03 (d, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 1.53$ Hz, H^{10}), 7.01 (bs, 1H, H^9), 4.11 (bs, 2H, H^8), 4.00 (s, 3H, H^{11}), 3.60 (s, 6H, DMSO).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz): δ [ppm] = 181.1 (C=O), 171.7 (C^{12}), 160.9 (C^3 od. C^6), 145.9 (C^1), 145.8 (C^3 od. C^6), 132.6 (C^5), 124.2 (C^4), 122.6 (C^9), 121.4 (C^2), 121.3 (C^{10}), 53.8 (C^8), 49.1 (b, DMSO), 44.4 (C^7), 38.6 (C^{11}).

$^{195}\text{Pt-NMR}$ (CDCl_3 , 86 MHz): δ [ppm] = -3888.3.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, 223K): δ [ppm] = 8.26 (d, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 2.46$ Hz, H^2), 8.02 (dd, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 8.17$ Hz, $^4J_{\text{H}-\text{H}} = 2.47$ Hz, H^4), 7.53 (d, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 8.17$ Hz, H^5), 7.10 (d, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 1.57$ Hz, H^{10}), 7.07 (d, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 1.57$ Hz, H^9), 4.37 (d, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 13.87$ Hz, H^7), 4.05-4.21 (m, 2H, H^8), 4.01 (s, 3H, H^{11}), 3.71 (s, 3H, DMSO), 3.54 (s, 3H, DMSO), 2.81 (t, 1H, H^7).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz, 223K): δ [ppm] = 180.9 (C=O), 170.3 (C^{12}), 161.3 (C^3 od. C^6), 145.3 (C^1), 144.8 (C^3 od. C^6), 132.4 (C^5), 124.4 (C^4), 122.5 (C^9), 121.5 (C^{10}), 121.2 (C^2), 53.1 (C^8), 49.3 (DMSO), 47.5 (DMSO), 44.0 (C^7), 38.5 (C^{11}).

ESI-MS: m/z Berechnet 544.0618 $[M-H]^{-+}$, gefunden 544.0697.

Elementaranalyse für $C_{15}H_{18}N_4O_4Pt \cdot 0.2 CHCl_3 \cdot 0.55 H_2O$ [%]: Berechnet: C, 31.52; H, 3.36; N, 9.67; gefunden: C, 31.74; H, 3.60; N, 9.45.

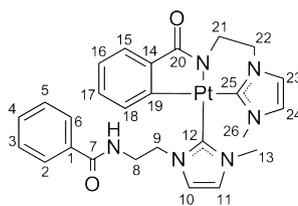
Durch Überschichten der NMR-Lösung mit Wasser konnten Einkristalle erhalten werden.

5.4.2. Homoleptische-Komplexe

Ein Äquivalent (0.46 mmol, 123 mg) $PtCl_2$ wurde in 5 mL DMSO bei ca. $90^\circ C$ gelöst und anschließend wurden fünf Äquivalente (2.31 mmol, 319 mg) K_2CO_3 zugegeben. Nach kurzem Rühren wurden zwei Äquivalente (0.92 mmol, 286 mg) des Imidazoliumbromids zugegeben und die Lösung auf $100^\circ C$ erwärmt. Nach 24 Std. Rühren bei dieser Temperatur wurde die Lösung auf RT abkühlen gelassen und filtriert. Das Filtrat wurde anschließend auf 300 mL Wasser gegeben. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an Luft getrocknet.

Komplex 37a

Die Synthese verläuft wie oben beschrieben, allerdings wurde das Produkt nach der Zugabe des Filtrats auf Wasser durch Extraktion mit Chloroform gewonnen. Die Mischung wurde zweimal mit Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 getrocknet, filtriert und dann das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt. Es wurde ein orange-brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 69 % (0.32 mmol, 207 mg) erhalten.



1H -NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz): δ [ppm] = 8.50 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 5.35$ Hz, NH), 7.74 (d, 2H, $^3J_{1H-1H} = 7.67$ Hz, H² und H⁶), 7.49 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 7.41$ Hz, H⁴), 7.45 (s, 2H, H¹⁰ und H¹¹), 7.40 (t, 2H, $^3J_{1H-1H} = 7.65$ Hz, H³ und H⁵), 7.31 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.63$ Hz, H²³), 7.22-7.25 (m, 1H, H¹⁵), 7.14 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.63$ Hz, H²⁴), 6.80-6.83 (m, 2H, H¹⁶ und H¹⁷), 6.27-6.30 (m, 1H, H¹⁸), 4.25-4.32 (m, 1H, H⁹),

4.08-4.17 (m, 2H, H⁹ und H²²), 3.94-4.02 (t, 2H, $^3J_{1H-1H} = 5.35$ Hz, H²¹ und H²²), 3.65 (s, 3H, H¹³), 3.43-3.56 (m, 2H, H⁸), 3.06-3.20 (bs, 1H, H²¹), 2.88 (s, 3H, H²⁶),

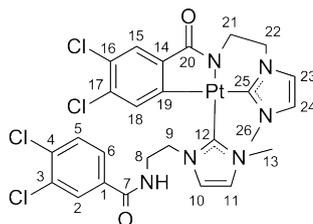
¹³C-NMR (DMSO-d₆, 151 MHz): δ [ppm] = 181.4 (C²⁰), 172.7 (C²⁵), 166.4 (C⁷), 166.0 (C¹²), 153.3 (C¹⁴), 146.0 (C¹⁹), 134.1 (C¹), 134.0 (C¹⁸), 131.1 (C⁴), 128.6 (C¹⁶ od. C¹⁷), 128.2 (C³ und C⁵), 127.1 (C² und C⁶), 125.2 (C¹⁵), 122.0 (C¹¹), 121.9 (C¹⁶ od. C¹⁷), 121.8 (C²⁴), 121.5 (C²³), 120.6 (C¹⁰), 53.7 (C²²), 48.9 (C⁹), 42.8 (C²¹), 39.0 (C⁸), 37.4 (C¹³), 35.7 (C²⁶).

ESI-MS: m/z Berechnet 650.1843 [M-H]⁻, gefunden 650.1863.

Die Substanz zeigt nach Anregung durch UV-Licht der Wellenlängen 254 und 366 nm gelbe Lumineszenz.

Komplex 37b

Es wurde ein hellgelber Feststoff mit einer Ausbeute von 82 % (0.43 mmol, 337 mg) erhalten.



¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): δ [ppm] = 8.89 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 5.41$ Hz, NH), 8.01 (d, 1H, $^4J_{1H-1H} = 2.10$ Hz, H²), 7.61 (dd, 1H, $^3J_{1H-1H} = 8.46$ Hz, H⁶), 7.51 (s, 1H, H¹⁵), 7.34 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 8.46$ Hz, H⁵), 7.23 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 2.03$ Hz, H¹¹), 7.10 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 2.03$ Hz, H¹⁰), 6.76 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.78$ Hz, H²³), 6.71 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.78$ Hz, H²⁴), 6.37 (s, 1H, H¹⁸), 4.19-4.30 (m, 2H, H⁹), 4.07-4.17 (m, 1H, H²¹), 3.89 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 12.42$ Hz, H²²), 3.72-3.81 (m, 5H, H⁸ und H¹³), 3.55-3.60 (m, 1H, H²²), 2.98-3.08 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 12.42$ Hz, H²¹), 2.92 (s, 3H, H²⁶).

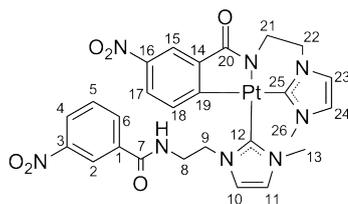
¹³C-NMR (CDCl₃, 151 MHz): δ [ppm] = 180.9 (C²⁰), 171.9 (C²⁵), 166.0 (C⁷), 165.6 (C¹²), 152.3 (C¹⁹), 146.5 (C¹⁴), 135.7 (C¹ od. C⁴), 135.2 (C¹⁸), 133.5 (C¹ od. C³ od. C⁴ od. C¹⁶ od. C¹⁷), 132.8 (C¹ od. C³ od. C⁴ od. C¹⁶ od. C¹⁷), 132.7 (C¹ od. C³ od. C⁴ od. C¹⁶ od. C¹⁷), 130.3 (C⁵), 129.9 (C²), 128.2 (C¹⁵), 126.6 (C¹⁶ od. C¹⁷), 126.4 (C⁶), 121.8 (C¹⁰), 121.5 (C²³), 121.3 (C²⁴), 121.2 (C¹¹), 54.2 (C²²), 49.5 (C⁹), 43.2 (C²¹), 39.8 (C⁸), 38.1 (C¹³), 36.3 (C²⁶).

ESI-MS: m/z Berechnet 789.0390 $[M+H]^+$, gefunden 789.0373.

Die Substanz zeigt nach Anregung durch UV-Licht der Wellenlängen 254 und 366 nm gelbe Lumineszenz.

Komplex 37c

Es wurde ein gelb-oranger Feststoff mit einer Ausbeute von 71 % (0.44 mmol, 326 mg) erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 600 MHz): δ [ppm] = 8.67 (t, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 1.84 Hz, NH), 8.37 (t, 1H, $^4J_{1H-1H}$ = 1.87 Hz, H²), 8.17 (ddd, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 8.16 Hz, $^4J_{1H-1H}$ = 0.88 Hz, 2.25 Hz, H⁴), 7.93 (d, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 7.65 Hz, H⁶), 7.68 (d, 1H, $^4J_{1H-1H}$ = 2.42 Hz, H¹⁵), 7.57 (d, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 2.42 Hz, H¹¹), 7.52 (d, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 1.84 Hz, H¹⁰), 7.45-7.50 (m, 2H, H⁵ und H¹⁷), 7.37 (d, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 1.55 Hz, H²³), 7.19 (d, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 1.55 Hz, H²⁴), 6.51 (d, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 7.94 Hz, H¹⁸), 4.33-4.40 (m, 1H, H⁹), 4.23 (d, 1H, $^3J_{1H-1H}$ = 11.79 Hz, H²²), 4.12 (t, 2H, $^3J_{1H-1H}$ = 11.79 Hz, H²¹ und H²²), 3.98-4.06 (m, 1H, H⁹), 3.62 (s, 3H, H¹³), 3.48-3.58 (m, 2H, H⁸), 2.91-3.02 (bs, 1H, H²¹), 2.87 (s, 3H, H²⁶).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 151 MHz): δ [ppm] = 178.7 (C²⁰), 170.6 (C²⁵), 167.1 (C¹⁹), 164.2 (C⁷), 164.1 (C¹²), 147.4 (C¹⁴), 147.3 (C¹), 143.2 (C¹⁶), 135.1 (C³), 134.6 (C¹⁸), 133.0 (C⁶), 129.4 (C⁵ od. C¹⁷), 125.2 (C⁴), 122.6 (C⁵ od. C¹⁷), 122.5 (C¹⁰), 122.1 (C²³), 121.6 (C² od. C²⁴) 121.6 (C² od. C²⁴) 120.8 (C¹¹), 118.5 (C¹⁵), 53.4 (C²²), 48.5 (C⁹), 42.9 (C²¹), 39.6 (C⁸), 37.3 (C¹³), 35.6 (C²⁶).

ESI-MS: m/z Berechnet 742.1701 $[M+H]^+$, gefunden 742.2258.

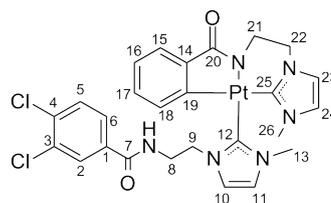
Elementaranalyse für C₂₆H₂₆N₈O₆Pt·5.9 H₂O [%]: Berechnet: C, 37.91; H, 1.69; N, 13.60; gefunden: C, 40.17; H, 3.95; N, 14.84.

5.4.3. Heteroleptische-Komplexe

Ein Äquivalent (0.53 mmol) PtCl_2 wurde in 10 mL DMSO bei 90°C gelöst und dann 3 Äquivalente (1.60 mmol) K_2CO_3 zugegeben. Nach kurzem Rühren wurde ein Äquivalent des zu orthometallisierenden Imidazoliumbromids (0.53 mmol) zugegeben. Nach 24 Std. Rühren bei 100°C wurde die Mischung auf RT abkühlen gelassen und der vorhandene Feststoff abfiltriert. Dem Filtrat wurden wieder drei Äquivalente (1.60 mmol) K_2CO_3 zugegeben und nach kurzem Rühren ein Äquivalent (0.53 mmol) des zweiten Imidazoliumbromids. Die Mischung wurde für weitere 24 Std. bei 100°C gerührt. Anschließend wurde wieder auf RT abgekühlt und filtriert.

Komplex 38ab

Die Synthese wurde wie oben beschrieben durchgeführt. Das gelbe Filtrat wurde auf 300 mL Wasser gegeben und dreimal mit je 30 mL Chloroform extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wurde ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 75 % (0.40 mmol, 286 mg) erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 600 MHz): δ [ppm] = 8.69 (t, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 5.72$ Hz, NH), 7.95 (d, 1H, $^4J_{\text{H}-\text{H}} = 1.91$ Hz, H²), 7.69 (dd, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 8.46$ Hz, $^4J_{\text{H}-\text{H}} = 1.91$ Hz, H⁶), 7.66 (d, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 8.46$ Hz, H⁵), 7.45-7.49 (m, 2H, H¹⁰ und H¹¹), 7.32 (d, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 1.97$ Hz, H²³), 7.21 (dd, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 6.73$ Hz, $^4J_{\text{H}-\text{H}} = 1.97$ Hz, H¹⁵), 7.15 (d, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 1.68$ Hz, H²⁴), 6.78-6.84 (m, 2H, H¹⁶ und H¹⁷), 6.25-6.58 (m, 1H, H¹⁸), 4.21-4.30 (m, 1H, H⁹), 4.15-4.21 (m, 1H, H⁹), 4.09-4.15 (m, 1H, H²²), 3.95-4.06 (t, 2H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 11.15$ Hz, H²¹ und H²²), 3.66 (s, 3H, H¹³), 3.50-3.57 (m, 1H, H⁸), 3.43-3.50 (m, 1H, H⁸), 3.03-3.19 (bs, 1H, H²¹), 2.88 (s, 3H, H²⁶).

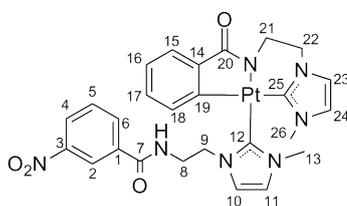
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 151 MHz): δ [ppm] = 181.3 (C²⁰), 172.7 (C²⁵), 166.1 (C¹²), 164.2 (C⁷), 153.3 (C¹⁴), 146.0 (C¹⁹), 134.3 (C¹ od. C⁴), 134.0 (C¹⁸), 133.9 (C¹ od. C⁴), 131.1 (C³), 130.5 (C⁵), 129.1 (C²), 128.5 (C¹⁶), 127.4 (C⁶), 125.1 (C¹⁵), 122.0 (C¹¹), 121.8 (C¹⁷), 121.7 (C²⁴), 121.4 (C²³), 120.6 (C¹⁰), 53.7 (C²²), 48.7 (C⁹), 42.9 (C²¹), 39.2 (C⁸), 37.3 (C¹³), 35.6 (C²⁶).

ESI-MS: m/z Berechnet 720.1220 $[M+H]^+$, gefunden 720.1240.

Die Substanz zeigt nach Anregung durch UV-Licht der Wellenlängen 254 und 366 nm blaue Lumineszenz.

Komplex 38ac

Die Synthese wurde wie oben beschrieben durchgeführt. Das orange Filtrat wurde auf 350 mL Wasser gegeben und dreimal mit je 50 mL Chloroform extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wurde ein gelb-brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 86 % (0.47 mmol, 329 mg) erhalten.



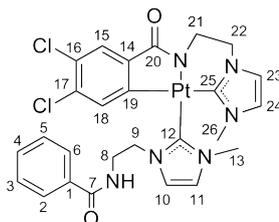
1H -NMR (DMSO- d_6 , 600 MHz): δ [ppm] = 8.83 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 5.49$ Hz, NH), 8.52 (t, 1H, $^4J_{1H-1H} = 1.92$ Hz, H²), 8.32 (ddd, 1H, 2.30 Hz, $^3J_{1H-1H} = 8.30$ Hz, $^4J_{1H-1H} = 1.12$ Hz, H⁴), 8.11 (dt, 1H, $^3J_{1H-1H} = 7.96$ Hz, $^4J_{1H-1H} = 1.17$ Hz, H⁶), 7.66 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 7.96$ Hz, H⁵), 7.50 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 2.04$ Hz, H¹⁰), 7.43 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 2.04$ Hz, H¹¹), 7.31 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.90$ Hz, H²³), 7.16 (dd, 1H, $^3J_{1H-1H} = 5.31$ Hz, $^4J_{1H-1H} = 3.44$ Hz, H¹⁵), 7.13 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.90$ Hz, H²⁴), 6.75-6.79 (m, 2H, H¹⁶ und H¹⁷), 6.28 (dd, 1H, $^3J_{1H-1H} = 5.31$ Hz, $^4J_{1H-1H} = 3.10$ Hz, H¹⁸), 4.20-4.30 (m, 2H, H⁹), 4.10-4.17 (m, 1H, H²²), 4.01 (t, 2H, $^3J_{1H-1H} = 12.14$ Hz, H²¹ und H²²), 3.66 (s, 3H, H¹³), 3.50-3.60 (m, 2H, H⁸), 3.01-3.14 (bs, 1H, H²¹), 2.88 (s, 3H, H²⁶).

^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 151 MHz): δ [ppm] = 181.3 (C²⁰), 172.7 (C²⁵), 166.2 (C¹²), 164.3 (C⁷), 153.3 (C¹⁴ od. C¹⁹), 147.6 (C¹ od. C³), 145.9 (C¹⁴ od. C¹⁹), 135.3 (C¹ od. C³), 134.0 (C¹⁸), 133.4 (C⁶), 129.9 (C⁵), 128.4 (C¹⁶ od. C¹⁷), 125.6 (C⁴), 125.1 (C¹⁵), 122.1 (C¹¹), 121.8 (C²), 121.7 (C¹⁶ od. C¹⁷), 121.7 (C²⁴), 121.4 (C²³), 120.5 (C¹⁰), 53.7 (C²²), 48.6 (C⁹), 42.9 (C²¹), 39.3 (C⁸), 37.3 (C¹³), 35.6 (C²⁶).

ESI-MS: m/z Berechnet 695.1629 $[M-H]^-$, gefunden 695.1629.

Komplex 38ba

Die Synthese wurde wie oben beschrieben durchgeführt. Das gelbe Filtrat wurde auf 400 mL Wasser gegeben und dreimal mit je 50 mL Chloroform extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wurde ein hellbrauner Feststoff mit einer Ausbeute von 71 % (0.39 mmol, 280 mg) erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 600 MHz): δ [ppm] = 8.49 (t, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 5.37$ Hz, NH), 7.72 (d, 2H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 8.34$ Hz, H² und H⁶), 7.52 (s, 2H, H¹⁰ und H¹¹), 7.49 (t, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.41$ Hz, H⁴), 7.40 (t, 2H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 7.78$ Hz, H³ und H⁵), 7.36 (d, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 1.78$ Hz, H²³), 7.29 (s, 1H, H¹⁸), 7.18 (d, 1H, $^3J_{\text{H}-\text{H}} = 1.78$ Hz, H²⁴), 6.36 (s, 1H, H¹⁸), 4.22-4.29 (m, 1H, H⁹), 4.11-4.18 (m, 2H, H⁹ und H²²), 3.99-4.09 (m, 2H, H²¹ und H²²), 3.67 (s, 3H, H¹³), 3.44-3.56 (m, 2H, H⁸), 3.05-3.17 (bs, 1H, H²¹), 2.88 (s, 3H, H²⁶).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 151 MHz): δ [ppm] = 179.1 (C²⁰), 170.2 (C²⁵), 166.4 (C⁷), 164.0 (C¹²), 154.2 (C¹⁹), 147.1 (C¹⁴), 135.2 (C¹⁸), 134.0 (C¹), 131.1 (C⁴), 130.8 (C¹⁶ od. C¹⁷), 128.1 (C³ und C⁵), 127.0 (C² und C⁶), 126.7 (C¹⁵), 124.4 (C¹⁶ od. C¹⁷), 122.3 (C¹⁰ od. C¹¹), 122.0 (C²⁴), 121.6 (C²³), 121.0 (C¹⁰ od. C¹¹), 53.5 (C²²), 48.9 (C⁹), 42.9 (C²¹), 38.9 (C⁸), 37.3 (C¹³), 35.7 (C²⁶).

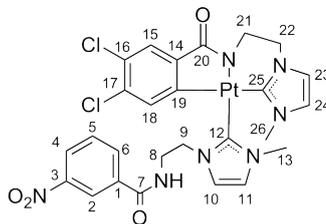
ESI-MS: m/z Berechnet 721.1222 $[\text{M}+\text{H}]^+$, gefunden 721.0964.

Die Substanz zeigt nach Anregung durch UV-Licht der Wellenlängen 254 und 366 nm gelbe Lumineszenz.

Komplex 38bc

Die Synthese wurde wie oben beschrieben durchgeführt. Das orange Filtrat wurde auf 200 mL Wasser gegeben und dreimal mit je 50 mL Chloroform extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum

entfernt. Es wurde ein orange-brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 83 % (0.46 mmol, 350 mg) erhalten.



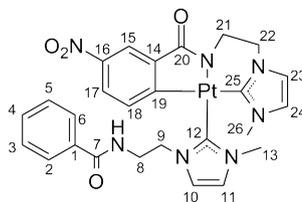
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 600 MHz): δ [ppm] = 8.74 (t, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 4.54$ Hz, NH), 8.44 (s, 1H, H²), 8.25 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.91$ Hz, H⁴), 7.97 (d, 1H, $^3J_{\text{H-H}} = 7.91$ Hz, H⁶), 7.57 (s, 1H, H¹¹), 7.51-7.55 (m, 2H, H⁵ und H¹⁰), 7.35 (s, 1H, H²³), 7.17 (s, 1H, H²⁴), 7.07 (s, 1H, H¹⁵), 6.35 (s, 1H, H¹⁸), 4.32 (m, 1H, H⁹), 4.19 (m, 1H, H²²), 4.00-4.14 (m, 3H, H⁹, H²¹ und H²²), 3.65 (s, 3H, H¹³), 3.49-3.58 (m, 2H, H⁸), 2.90-3.00 (bs, 1H, H²¹), 2.86 (s, 3H, H²⁶).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 151 MHz): δ [ppm] = 178.9 (C²⁰), 170.5 (C²⁵), 164.4 (C¹²), 164.2 (C⁷), 154.1 (C¹⁹), 147.4 (C¹), 146.9 (C¹⁴), 135.2 (C³), 135.1 (C¹⁸), 133.0 (C⁶), 130.6 (C¹⁶ od. C¹⁷), 129.5 (C⁵), 126.5 (C¹⁵), 125.3 (C⁴), 124.1 (C¹⁶ od. C¹⁷), 122.5 (C¹⁰), 121.9 (C² od. C²⁴), 121.6 (C² od. C²⁴), 120.8 (C¹¹), 53.5 (C²²), 48.5 (C⁹), 43.0 (C²¹), 39.5 (C⁸), 37.3 (C¹³), 35.6 (C²⁶).

ESI-MS: m/z Berechnet 766.1063 [M+H]⁺, gefunden 766.0731.

Komplex 38ca

Die Synthese wurde wie oben beschrieben durchgeführt. Das rote Filtrat wurde auf 400 mL Wasser gegeben und dreimal mit je 50 mL Chloroform extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wurde ein brauner Feststoff mit einer Ausbeute von 87 % (0.50 mmol, 345 mg) erhalten.



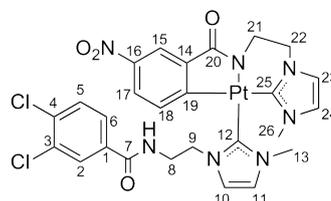
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 600 MHz): δ [ppm] = 8.45 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 5.34$, NH), 7.92 (d, 1H, $^4J_{1H-1H} = 2.58$ Hz, H¹⁵), 7.66-7.70 (m, 2H, H² und H⁶), 7.61 (dd, 1H, $^3J_{1H-1H} = 7.89$ Hz, $^4J_{1H-1H} = 2.58$ Hz, H¹⁷), 7.51 (bs, 2H, H¹⁰ und H¹¹), 7.43-7.46 (m, 1H, H⁴), 7.33-7.39 (m, 3H, H³, H⁵ und H²³), 7.19 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.79$ Hz, H²⁴), 6.52 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 7.89$ Hz, H¹⁸), 4.19 (m, 3H, H⁹ und H²²), 3.99-4.10 (m, 2H, H²¹ und H²²), 3.65 (s, 3H, H¹³), 3.49-3.57 (m, 1H, H⁸), 3.40-3.49 (m, 1H, H⁸), 3.07-3.21 (m, 1H, H²¹), 2.89 (s, 3H, H²⁶).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 151 MHz): δ [ppm] = 178.9 (C²⁰), 170.4 (C²⁵), 167.0 (C¹⁶), 166.4 (C⁷), 163.8 (C¹²), 147.6 (C¹⁴), 143.5 (C¹⁹), 134.8 (C¹⁸), 134.0 (C¹), 131.0 (C⁴), 128.1 (C³ und C⁵), 127.0 (C² und C⁶), 123.0 (C¹⁷), 122.3 (C¹⁰ od. C¹¹), 122.2 (C²⁴), 121.8 (C²³), 121.0 (C¹⁰ od. C¹¹), 118.7 (C¹⁵), 53.5 (C²²), 48.9 (C⁹), 42.9 (C²¹), 38.9 (C⁸), 37.3 (C¹³), 35.7 (C²⁶).

ESI-MS: m/z Berechnet 695.1694 [M-H]⁻, gefunden 695.1494.

Komplex 38cb

Die Synthese wurde wie oben beschrieben durchgeführt. Das orange-rote Filtrat wurde auf 300 mL Wasser gegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und an Luft getrocknet. Es wurde ein gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 69 % (0.37 mmol, 282 mg) erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 600 MHz): δ [ppm] = 8.52 (t, 1H, $^3J_{1H-1H} = 5.34$ Hz, NH), 7.82 (d, 1H, $^4J_{1H-1H} = 2.52$ Hz, H¹⁵), 7.72 (d, 1H, $^4J_{1H-1H} = 1.92$ Hz, H²), 7.56 (dd, 1H, $^3J_{1H-1H} = 8.30$ Hz, $^4J_{1H-1H} = 2.08$ Hz, H⁶), 7.49-7.54 (m, 4H, H⁵, H¹⁰, H¹¹ und H¹⁷), 7.38 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.92$ Hz, H²³), 7.19 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 1.92$ Hz, H²⁴), 6.51 (d, 1H, $^3J_{1H-1H} = 7.95$ Hz, H¹⁸), 4.29-4.32 (m, 1H, H⁹), 4.18-4.25 (m, 1H, H²²), 4.05-4.15 (m, 2H, H²¹ und H²²), 3.98-4.04 (m, 1H, H⁹), 3.63 (s, 3H, H¹³), 3.45-3.52 (m, 2H, H⁸), 2.94-3.06 (bs, 1H, H²¹), 2.86 (s, 3H, H²⁶).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6 , 151 MHz): δ [ppm] = 178.6 (C⁹), 170.6 (C²⁵), 167.1 (C¹⁶), 164.2 (C¹²), 164.1 (C⁷), 147.5 (C¹⁴), 143.3 (C¹⁹), 134.7 (C¹⁸), 134.1 (C¹ od. C⁴), 133.7

(C¹ od. C⁴), 130.8 (C³), 130.2 (C⁵), 128.7 (C²), 127.2 (C⁶), 122.7 (C¹⁷), 122.5 (C¹¹), 122.1 (C²⁴), 121.7 (C²³), 120.8 (C¹⁰), 118.6 (C¹⁵), 53.5 (C²²), 48.6 (C⁹), 43.0 (C²¹), 39.4 (C⁸), 37.3 (C¹³), 35.6 (C²⁶).

ESI-MS: m/z Berechnet 763.0915 [M-H]⁻, gefunden 763.1036.

Die Substanz zeigt nach Anregung durch UV-Licht der Wellenlängen 254 und 366 nm orange Lumineszenz.

Abbildungsverzeichnis

1.1. Aufbau des PARP-1 Enzyms.	6
1.2. Struktur von NAD ⁺	7
1.3. Apoptose und Nekrose von Krebszellen.	8
1.4. Strukturelle Ansprüche für potentielle organische PARP-1-Inhibitoren.	9
1.5. Aktive Strukturen der PARP-1-Inhibitoren.	9
1.6. Beispielhafte organische PARP-1-Inhibitoren.	10
1.7. Drei sich in klinischen Studien befindenden PARP-1-Inhibitoren	10
1.8. Beispiele für metallorganische Verbindungen, welche PARP-1 inhibieren können.	11
1.9. Mögliche elektronische Energiezustände des Carbenkohlenstoffes.	14
1.10. Ungesättigte und gesättigte <i>N</i> -heterocyclische Carbene.	15
1.11. Zeitlinie der Entdeckungen der Ruthenium-Hauptstrukturen	18
1.12. Strukturen des Ruthenium(II)-Komplexes TLD1433.	19
1.13. Beispiele für Rhodium(I)-Komplexe, welche eine biologische Aktivität gegen Tumorzellen haben.	20
1.14. Rh(III)-Cp*-Komplexe, die auf ihre biologische Aktivität untersucht wurden.	21
1.15. Erste beschriebene Orthometallierung mit Nickel.	22
1.16. Schematische Darstellung von intramolekularen Koordinationsverbindungen (A cyclometallierte Komplexe, B orthometallierte Komplexe).	22
1.17. Schematische Darstellung typischer Pincer-Komplexe.	23
2.1. Methyl-Imidazoliumsalze und deren Strukturmotiv welche in dieser Arbeit als Liganden verwendet werden sollen.	25
2.2. Übergangsmetallverbindungen die in dieser Arbeit verwendet werden sollen.	25
3.1. Molekülstruktur von 19d . Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.	29
3.2. Molekülstruktur von 20d . Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersicht nicht und die Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit dargestellt.	30
3.3. Übersicht über die Aroyl-Imidazoliumtetraphenylborate.	32
3.4. Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum von 26a	36
3.5. Molekülstrukturen von 25 , 25 und 26	36
3.6. Ausschnitt aus dem ¹³ C-DEPT 135-NMR-Spektrum von 30c	40
3.7. Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum von 29c	40
3.8. Molekülstruktur von 29c	41

3.9.	Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von 31b und 32b .	43
3.10.	Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum von 31d .	44
3.11.	Molekülstruktur von 31d .	44
3.12.	Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum von 34c .	46
3.13.	Molekülstruktur von 34a .	47
3.14.	Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von 36c .	50
3.15.	Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum und dem ^{13}C -DEPT 135-NMR-Spektrum von 36c .	50
3.16.	Ausschnitt aus dem ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrum und dem ^1H - ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum von 36c .	51
3.17.	Molekülstruktur von 36c .	53
3.18.	Molekülstruktur des Zwischenproduktes von 36c .	54
3.19.	Ausschnitte aus dem ^1H -NMR-Spektrum von 37c .	56
3.20.	Ausschnitt aus dem ^1H - ^{13}C -HMBC-Spektrum von 37c .	57
3.21.	Struktur von 37c mit Nummerierung für die NMR-Zuordnung.	57
3.22.	Molekülstruktur von 37c .	58
3.23.	Molekülstruktur von 37a .	59
3.24.	Packung von 37a .	59
3.25.	Molekülstrukturen zum Vergleich der Anordnung von 37a und c .	60
3.26.	^1H -NMR-Spektrum von 38ca .	63
3.27.	Ausschnitt aus dem ^{13}C -NMR-Spektrum und dem ^{13}C -DEPT 135-NMR-Spektrum von 38ca .	63
3.28.	Für die biologischen Studien eingesetzte Gold-Verbindungen.	65
3.29.	In der <i>in vitro</i> -Studie ermittelte IC_{50} -Werte, gemessen nach 30 Minuten Inkubationszeit.	66
A.1.	Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-HSQC-Spektrum von 36c .	143
A.2.	Ausschnitt aus dem ^1H - ^{13}C -HMBC-Spektrum von 36c .	144
A.3.	Ausschnitt aus dem ^1H - ^{13}C -HMBC-Spektrum von 36c .	145
A.4.	Vollständiges ^1H -NMR-Spektrum von 37c .	145

Tabellenverzeichnis

1.1. Berufsbedingte Krebsarten und deren Auslöser	4
3.1. Ausbeuten und Lagen der ^1H -NMR-Signale der <i>N</i> -Aryl-Bromethylamide.	28
3.2. Ausbeuten und Lage der ^{13}C -NMR-Signale der <i>N</i> -Aryl-Imidazoliumbromide 19	29
3.3. Vergleich der ^{13}C -NMR-Signale im Bromethylamid (22) und im Imidazoliumbromid (23).	32
3.4. Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] in 25b , 25c und 26a	37
3.5. Charakteristische NMR-Signale und Ausbeuten der Ruthenium-Komplexe	40
3.6. Ausgesuchte Bindungslängen [\AA] und Bindungswinkel [$^\circ$] in 36c	52
3.7. Ausbeuten und Vergleich ausgesuchter ^{13}C -NMR-Signale in DMSO-Carben-Komplexen 36	53
3.8. Ausbeuten und Vergleich der ^{13}C -NMR-Signale der Carben-Kohlenstoff-Atome von 36 und 37	58
3.9. Vergleich von ausgewählten Winkeln und Längen von 37 und 36	61
3.10. Ausbeuten der synthetisierten heteroleptischen Pt-Carben-Komplexe (38).	62
3.11. Vergleich der NMR-Signale der Carben-Kohlenstoffatome von 37 und 38 , gemessen bei 300 K in DMSO- d_6	64
A.1. Kristallographische Daten zu den Kristallstrukturen 19d und 20d	146
A.2. Kristallographische Daten zu den Kristallstrukturen 26a und 25b	147
A.3. Kristallographische Daten zu den Kristallstrukturen 25c und 29c	148
A.4. Kristallographische Daten zu den Kristallstrukturen 31d und 34a	149
A.5. Kristallographische Daten zu den Kristallstrukturen 36c und 36c -Zwischenprodukt.	150
A.6. Kristallographische Daten zu den Kristallstrukturen 37a und 37c	151

Schemataverzeichnis

1.1.	Hauptanwendungen von an Übergangsmetallen gebundenen NHCs.	12
1.2.	Herstellung von Dichlorcarben nach Geuther	12
1.3.	Tschugajeff's roter (6) und gelber Komplex (7).	13
1.4.	<i>N</i> -heterocyclische Carbene durch Mehrkomponenten-Synthese.	16
1.5.	Synthese von <i>N</i> -heterocyclischen Carbenen durch nukleophile Substitution. 16	
3.1.	Allgemeine Synthese der <i>N</i> -Aryl-Bromethylamide.	27
3.2.	Allgemeine Synthese der <i>N</i> -Aryl-Imidazoliumbromide.	29
3.3.	Allgemeine Synthese der <i>N</i> -Aryl-Imidazoliumtetraphenylborate.	30
3.4.	Allgemeine Synthese der Aroyl-Bromethylamide.	31
3.5.	Allgemeine Synthese der Aroyl-Imidazoliumbromide.	32
3.6.	Allgemeine Syntheserouten der Komplexierung der Carben-Liganden mit verschiedenen Übergangsmetallverbindungen.	34
3.7.	Allgemeine Synthese der Goldcarben-Komplexe	35
3.8.	Allgemeines Schema der Transmetallierungsreaktion der Carben-Liganden mit Ruthenium- und Rhodiumverbindungen.	38
3.9.	Allgemeine Synthese der Ruthenium- <i>para</i> Cymol-Carben-Komplexe	39
3.10.	Allgemeine Synthese der Rhodium(I)-Cyclooctadien-Komplexe	42
3.11.	Allgemeine Synthese der Goldcarben-Komplexe	45
3.12.	Versuchte Syntheserouten für die Herstellung der Platin-Biscarbene. Route I: Direkte Umsetzung der Imidazoliumsalze mit Silberoxid und K ₂ PtCl ₄ . Route II: Umsetzung der Imidazoliumsalze mit K ₂ PtCl ₄ oder PtCl ₂ über das Platin-Monocarben mit koordiniertem DMSO als Zwischenstufe.	48
3.13.	Synthese von tridentaten <i>N</i> -heterocyclischen Carben-Palladium-Komplexen. 51	
3.14.	Allgemeine Synthese der Platin-DMSO-Komplexe.	52
3.15.	Synthese des Platin-DMSO-Komplexes 36c mit bidentatem <i>N</i> -heterocyclischen Carben-Platin(II)-Komplex als Zwischenstufe.	54
3.16.	Mögliche Reaktionen mit zwei Äquivalenten 23	55
3.17.	Synthese der heteroleptischen Pt-Carben-Komplexe.	61

Literaturverzeichnis

- [1] STATISTISCHES BUNDESAMT: Pressemitteilung vom 19. Januar 2017 – 022/17 - Zahl der Todesfälle im Jahr 2015 um 6,5 % gestiegen. Version:2017. https://www.destatis.de/DE/PresseService/Presse/Pressemitteilungen/2017/01/PD17_022_232.html. 2017. – Zugriff am 25. Juni 2018
- [2] GLOBAL BURDEN OF DISEASE CANCER COLLABORATION: Global, regional, and national cancer incidence, mortality, years of life lost, years lived with disability, and disability-adjusted life-years for 32 cancer groups, 1990 to 2015: A systematic analysis for the global burden of disease study. Version:2017. DOI 10.1001/jamaoncol.2016.5688. 2017
- [3] ZENTRUM FÜR KREBSREGISTERDATEN IM ROBERT KOCH-INSTITUT (HRSG): Bericht zum Krebsgeschehen in Deutschland 2016. Version:Berlin, 2016. http://www.krebsdaten.de/Krebs/DE/Content/Publikationen/Krebsgeschehen/Krebsgeschehen_node.html. Berlin, 2016
- [4] DEUTSCHES KINDERKREBSREGISTER (2016): Ergebnisse - Auswertung im Detail - Krebs gesamt 2009 bis 2015, Deutschland, Kinder unter 18 Jahren. Version:2016. <http://www.kinderkrebsregister.de/dkk/ergebnisse/auswertungen-im-detail/leukaemien/deleuk-u18.html>. 2016. – Zugriff am 30. Mai 2018
- [5] HANAHAN, D. ; WEINBERG, Robert A.: The Hallmarks of Cancer. *Cell* 100 (2000), Nr. 1, 57-70. DOI 10.1016/S0092-8674(00)81683-9
- [6] LANE, D. P.: p53, guardian of the genome. *Nature* 358 (1992), Juli, 15. DOI 10.1038/358015a0
- [7] PETITJEAN, A. ; MATHE, E. ; KATO, S. ; ISHIOKA, C. ; TAVTIGIAN, S. V. ; HAINAUT, P. ; OLIVIER, M.: Impact of mutant p53 functional properties on TP53 mutation patterns and tumor phenotype: lessons from recent developments in the IARC TP53 database. *Hum. Mutat.* 28 (2007), Nr. 6, 622-629. DOI 10.1002/humu.20495
- [8] STEWART, B. W. ; WILD, C. P. (Ed.): World Cancer Report 2014 / International Agency for Research on Cancer (IARC). 2014
- [9] CENTERS FOR DISEASE CONTROL AND PREVENTION (US); NATIONAL CENTER FOR CHRONIC DISEASE PREVENTION AND HEALTH PROMOTION (US); OFFICE

- ON SMOKING AND HEALTH (US): How Tobacco Smoke Causes Disease: The Biology and Behavioral Basis for Smoking-Attributable Disease: A Report of the Surgeon General. Version: Atlanta (GA), 2010. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK53017/>. Atlanta (GA), 2010
- [10] LAMY, L.: Clinical and statistical study of 134 cases of cancer of the oesophagus and of the cardia. *Arch Mal Appar Dig Mal Nutr* (1910), Nr. 4, 451–475
- [11] LACHENMEIER, D. W. ; PRZYBYLSKI, M. C. ; REHM, J.: Comparative risk assessment of carcinogens in alcoholic beverages using the margin of exposure approach. *Int. J. Cancer* 131 (2012), Nr. 6, E995-E1003. DOI 10.1002/ijc.27553
- [12] LUBIN, J. H. ; PURDUE, M. ; KELSEY, K. ; ZHANG, Z.-F. ; WINN, D. ; WEI, Q. ; TALAMINI, R. ; SZESZENIA-DABROWSKA, E. M. N. and Sturgis S. N. and Sturgis ; SMITH, E. ; SHANGINA, O. ; SCHWARTZ, S. M. ; RUDNAI, P. ; NETO, J. E. ; MUSCAT, J. ; MORGENSTERN, H. ; MENEZES, A. ; MATOS, E. ; MATES, I. N. ; LISSOWSKA, J. ; LEVI, F. ; LAZARUS, P. ; LA VECCHIA, C. ; KOIFMAN, S. ; HERRERO, R. ; FRANCESCHI, S. ; WÜNSCH-FILHO, V. ; FERNANDEZ, L. ; FABIANOVA, E. ; DAUDT, A. R. W. ; DAL MASO, L. ; CURADO, M. P. ; CHEN, C. ; CASTELLSAGUE, X. ; BRENNAN, P. ; BOFFETTA, P. ; HASHIBE, M. ; HAYES, R. B.: Total Exposure and Exposure Rate Effects for Alcohol and Smoking and Risk of Head and Neck Cancer: A Pooled Analysis of Case-Control Studies. *Am. J. Epidemiol.* 170 (2009), Nr. 8, 937-947. DOI 10.1093/aje/kwp222
- [13] DOLL, R. ; PETO, R.: The Causes of Cancer: Quantitative Estimates of Avoidable Risks of Cancer in the United States Today. *JNCI, J. Natl. Cancer Inst.* 66 (1981), Nr. 6, 1192-1308. DOI 10.1093/jnci/66.6.1192
- [14] HUMANS, Iarc M. t. (Hrsg.): *Biological agents. Volume 100 B. A review of human carcinogens.* IARC, Distributed for the International Agency for Research on Cancer by the Secretariat of the World Health Organization, 2012. 1-441 <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4781184/>
- [15] DE MARTEL, C. ; FERLAY, J. ; FRANCESCHI, S. ; VIGNAT, J. ; BRAY, F. ; FORMAN, D. ; PLUMMER, M.: Global burden of cancers attributable to infections in 2008: a review and synthetic analysis. *Lancet Oncol.* 13 (2012), Nr. 6, 607-615. DOI 10.1016/S1470-2045(12)70137-7
- [16] CARDIS, E. ; KESMINIENE, A. ; IVANOV, V. ; MALAKHOVA, I. ; SHIBATA, Y. ; KHROUCH, V. ; DROZDOVITCH, V. ; MACEIKA, E. ; ZVONOVA, I. ; VLASSOV, O. ; BOUVILLE, A. ; GOULKO, G. ; HOSHI, M. ; ABROSIMOV, A. ; ANOSHKO, J. ; ASTAKHOVA, L. ; CHEKIN, S. ; DEMIDCHIK, E. ; GALANTI, R. ; ITO, M. ; KOROBova, E. ; LUSHNIKOV, E. ; MAKSIOUTOV, M. ; MASYAKIN, V. ; NEROVNIA, A. ; PARSHIN, V. ; PARSHKOV, E. ; PILIPTSEVICH, N. ; PINCHERA, A. ; POLYAKOV, S. ; SHABEKA, N. ; SUONIO, E. ; TENET, V. ; TSYB, A. ; YAMASHITA, S. ; WILLIAMS,

- D.: Risk of Thyroid Cancer After Exposure to 131 I in Childhood. *JNCI, J. Natl. Cancer Inst.* 97 (2005), Nr. 10, 724-732. DOI 10.1093/jnci/dji129
- [17] BAI, P.: Biology of Poly(ADP-Ribose) Polymerases: The Factotums of Cell Maintenance. *Mol. Cell* 58 (2015), Nr. 6, 947-958. DOI 10.1016/j.molcel.2015.01.034
- [18] CURTIN, N. J.: PARP inhibitors for cancer therapy. *Expert Rev. Mol. Med.* 7 (2005), Nr. 2, 1-20. DOI 10.1017/S146239940500904X
- [19] CHAMBON, P. ; WEILL, J.D. ; MANDEL, P.: Nicotinamide mononucleotide activation of a new DNA-dependent polyadenylic acid synthesizing nuclear enzyme. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 11 (1963), Nr. 1, 39-43. DOI 10.1016/0006-291X(63)90024-X
- [20] CHAMBON, P. ; WEILL, J.D. ; DOLY, J. ; STROSSER, M.T. ; MANDEL, P.: On the formation of a novel adenylic compound by enzymatic extracts of liver nuclei. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 25 (1966), Nr. 6, 638 - 643. DOI 10.1016/0006-291X(66)90502-X
- [21] CEPEDA, V. ; FUERTES, M. A. ; CASTILLA, J. ; ALONSO, C. ; QUEVEDO, C. ; SOTO, M. ; PEREZ, J. M.: Poly(ADP-Ribose) Polymerase-1 (PARP-1) Inhibitors in Cancer Chemotherapy. *Recent Pat. Anti-Cancer Drug Discovery* 1 (2006), Nr. 1, 39-53. DOI 10.2174/157489206775246430
- [22] IKEJIMA, M. ; NOGUCHI, S. ; YAMASHITA, R. ; OGURA, T. ; SUGIMURA, T. ; GILL, D. M. ; MIWA, M.: The zinc fingers of human poly(ADP-ribose) polymerase are differentially required for the recognition of DNA breaks and nicks and the consequent enzyme activation. Other structures recognize intact DNA. *J. Biol. Chem.* 265 (1990), Nr. 35, 21907-13. <http://www.jbc.org/content/265/35/21907.abstract>
- [23] VIRAG, L. ; SZABO, C.: The Therapeutic Potential of Poly(ADP-Ribose) Polymerase Inhibitors. *Pharmacol. Rev.* 54 (2002), Nr. 3, 375-429. <http://pharmrev.aspetjournals.org/content/54/3/375>
- [24] SHAH, A. P. ; PATEL, C. N. ; SUREJA, D. K. ; SANGHAVI, K. P.: A Review on DNA Repair Inhibition by PARP Inhibitors in Cancer Therapy. *Folia Medica* 60 (2018), Nr. 1, 39-47. DOI 10.1515/folmed-2017-0067
- [25] CALABRESE, C. R. ; BATEY, M. A. ; THOMAS, H. D. ; DURKACZ, B. W. ; WANG, L.-Z. ; KYLE, S. ; SKALITZKY, D. ; LI, J. ; ZHANG, C. ; BORITZKI, T. ; MAEGLEY, K. ; CALVERT, A. H. ; HOSTOMSKY, Z. ; NEWELL, D. R. ; CURTIN, N. J.: Identification of Potent Nontoxic Poly(ADP-Ribose) Polymerase-1 Inhibitors. *Clinical Cancer Research* 9 (2003), Nr. 7, 2711-2718. <http://clincancerres.aacrjournals.org/content/9/7/2711>

- [26] KAMEL, D. ; GRAY, C. ; WALIA, J. S. ; KUMAR, V.: PARP Inhibitor Drugs in the Treatment of Breast, Ovarian, Prostate and Pancreatic Cancers: An Update of Clinical Trials. *Current Drug Targets* 19 (2018), Nr. 1, 21-37. DOI 10.2174/1389450118666170711151518
- [27] COSI, C.: New inhibitors of poly(ADP-ribose) polymerase and their potential therapeutic targets. *Expert Opin. Ther. Pat.* 12 (2002), Nr. 7, 1047-1071. DOI 10.1517/13543776.12.7.1047
- [28] MENDES, F. ; GROESSL, M. ; NAZAROV, A. A. ; TSYBIN, Y. O. ; SAVA, G. ; SANTOS, I. ; DYSON, P. J. ; CASINI, A.: Metal-Based Inhibition of Poly(ADP-ribose) Polymerase - The Guardian Angel of DNA. *J. Med. Chem.* 54 (2011), Nr. 7, 2196-2206. DOI 10.1021/jm2000135
- [29] TSOTSOROS, S. D. ; QU, Y. ; FARRELL, N.P.: The reaction of dichlorodiammineplatinum(II), [PtCl₂(NH₃)₂], isomers with zinc fingers. *J. Inorg. Biochem.* 143 (2015), 117-122. DOI 10.1016/j.jinorgbio.2014.12.003
- [30] DE PAULA, Q. A. ; MANGRUM, J. B. ; FARRELL, N. P.: Zinc finger proteins as templates for metal ion exchange: Substitution effects on the C-finger of {HIV} nucleocapsid {NCp7} using M(chelate) species (M = Pt, Pd, Au). *J. Inorg. Biochem.* 103 (2009), Nr. 10, 1347-1354. DOI 10.1016/j.jinorgbio.2009.07.002
- [31] WANG, H. Z. ; QIAN, Q. Z. ; YIU, S.-M. ; SUN, J. ; ZHU, G.: Multi-targeted organometallic ruthenium(II)-arene anticancer complexes bearing inhibitors of poly(ADP-ribose) polymerase-1: A strategy to improve cytotoxicity. *J. Inorg. Biochem.* 131 (2014), 47-55. DOI 10.1016/j.jinorgbio.2013.10.017
- [32] HOPKINSON, M. N. ; RICHTER, C. ; SCHEDLER, M. ; GLORIUS, F.: An overview of N-heterocyclic carbenes. *Nature* 510 (2014), 485-496. DOI 10.1038/nature13384
- [33] DUMAS, J. B. ; PÉLIGOT, E.: *Ann. Chim. Phys.* 58 (1835), 5. <http://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k6569005x/f12.image.r=>
- [34] GEUTHER, A.: Ueber die Zersetzung des Chloroforms durch alkoholische Kalilösung. *Justus Liebigs Ann. Chem.* 123 (1862), Nr. 1, 121-122. DOI 10.1002/jlac.18621230109
- [35] NEF, J. U.: Ueber das zweiwerthige Kohlenstoffatom. Die Chemie des Cyans und des Isocyans. *Justus Liebigs Ann. Chem.* 287 (1895), Nr. 3, 265-359. DOI 10.1002/jlac.18952870303
- [36] TSCHUGAJEFF, L. ; SKANAWY-GRIGORJEW, A. M. Posnjak ; SKANAWY-GRIGORJEW, M.: Über Die Hydrazin-Carbylamin-Komplexe des Platins. *Z. anorg. allg. Chem.* 148 (1925), Nr. 1, 37-42. DOI 10.1002/zaac.19251480105

- [37] FISCHER, E. O. ; MAASBÖL, A.: On the Existence of a Tungsten Carbonyl Carbene Complex. *Angew. Chem., Int. Ed.* 3 (1964), Nr. 8, 580-581. DOI 10.1002/anie.196405801
- [38] WANZLICK, H.-W. ; SCHÖNHERR, H.-J.: Direct Synthesis of a Mercury Salt-Carbene Complex. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 7 (1968), Nr. 2, 141-142. DOI 10.1002/anie.196801412
- [39] ÖFELE, K.: 1,3-Dimethyl-4-imidazolinylden-(2)-pentacarbonylchrom ein neuer Übergangsmetall-Carben-Komplex. *J. Organomet. Chem.* 12 (1968), Nr. 3, P42-P43. DOI 10.1016/S0022-328X(00)88691-X
- [40] SCHROCK, R. R.: Alkylcarbene complex of tantalum by intramolecular .alpha.-hydrogen abstraction. *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974), Nr. 21, 6796-6797. DOI 10.1021/ja00828a061
- [41] IGAU, A. ; GRUTZMACHER, H. ; BACEIREDO, A. ; BERTRAND, G.: Analogous .alpha.,.alpha.'-bis-carbenoid, triply bonded species: synthesis of a stable .lambda.3-phosphino carbene-.lambda.5-phosphaacetylene. *Journal of the American Chemical Society* 110 (1988), Nr. 19, 6463-6466. DOI 10.1021/ja00227a028
- [42] ARDUENGO III, A. J. ; HARLOW, R. L. ; KLINE, M.: A stable crystalline carbene. *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991), Nr. 1, 361-363. DOI 10.1021/ja00001a054
- [43] HERRMANN, W. A.: N-Heterocyclic Carbenes: A New Concept in Organometallic Catalysis. *Angew. Chem., Int. Ed.* 41 (2002), Nr. 8, 1290-1309. DOI 10.1002/1521-3773(20020415)41:8<1290::AID-ANIE1290>3.0.CO;2-Y
- [44] KIRMSE, W.: Die Anfänge der N-heterocyclischen Carbene. *Angew. Chem.* 122 (2010), Nr. 47, 8980-8983. DOI 10.1002/ange.201001658
- [45] CISNETTI, F. ; GAUTIER, A.: Metallkomplexe mit N-heterocyclischen Carbenliganden: Entwicklungsmöglichkeiten für metallhaltige Krebsmedikamente. *Angew. Chem.* 125 (2013), Nr. 46, 12194-12196. DOI 10.1002/ange.201306682
- [46] HARTINGER, C. G. ; METZLER-NOLTE, N. ; DYSON, P. J.: Challenges and Opportunities in the Development of Organometallic Anticancer Drugs. *Organometallics* 31 (2012), Nr. 16, 5677-5685. DOI 10.1021/om300373t
- [47] BERNERS-PRICE, S. J. ; FILIPOVSKA, A.: Gold compounds as therapeutic agents for human diseases. *Metallomics* 3 (2011), 863-873. DOI 10.1039/C1MT00062D
- [48] OEHNINGER, L. ; RUBBIANI, R. ; OTT, I.: N-Heterocyclic carbene metal complexes in medicinal chemistry. *Dalton Trans.* 42 (2013), 3269-3284. DOI 10.1039/C2DT32617E
- [49] GAUTIER, A. ; CISNETTI, F.: Advances in metal-carbene complexes as potent anti-cancer agents. *Metallomics* 4 (2012), 23-32. DOI 10.1039/C1MT00123J

- [50] BOURISSOU, D. ; GUERRET, O. ; GABBAÏ, F. P. ; BERTRAND, G.: Stable Carbenes. *Chem. Rev.* 100 (2000), Nr. 1, 39-92. DOI 10.1021/cr940472u
- [51] CRUDDEN, C. M. ; ALLEN, D. P.: Stability and reactivity of N-heterocyclic carbene complexes. *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004), Nr. 21-24, 2247-2273. DOI 10.1016/j.ccr.2004.05.013
- [52] NOLAN, S. P.: *N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis*. New York : John Wiley & Sons, 2006. ISBN 978-3-527-31400-3
- [53] In: GLORIUS, F.: *N-Heterocyclic Carbenes in Catalysis—An Introduction*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2007, 1-20. ISBN 978-3-540-36930-1
- [54] ARNOLD, P. L. ; PEARSON, S.: Abnormal N-heterocyclic carbenes. *Coord. Chem. Rev.* 251 (2007), Nr. 5-6, 596-609. DOI 10.1016/j.ccr.2006.08.006
- [55] HAHN, F. E. ; JAHNKE, M. C.: Heterocyclische Carbene – Synthese und Koordinationschemie. *Angew. Chem.* 120 (2008), Nr. 17, 3166-3216. DOI 10.1002/ange.200703883
- [56] DE FRÉMONT, P. ; MARION, N. ; NOLAN, S. P.: Carbenes: Synthesis, properties, and organometallic chemistry. *Coord. Chem. Rev.* 253 (2009), Nr. 7-8, 862-892. DOI 10.1016/j.ccr.2008.05.018
- [57] CRABTREE, R. H.: Abnormal, mesoionic and remote N-heterocyclic carbene complexes. *Coord. Chem. Rev.* 257 (2013), Nr. 3-4, 755-766. DOI 10.1016/j.ccr.2012.09.006
- [58] JAHNKE, M. C. ; HAHN, F. E.: Complexes with protic (NH,NH and NH,NR) N-heterocyclic carbene ligands. *Coord. Chem. Rev.* 293-294 (2015), 95-115. DOI 10.1016/j.ccr.2015.01.014.
- [59] NASR, A. ; WINKLER, A. ; TAMM, M.: Anionic N-heterocyclic carbenes: Synthesis, coordination chemistry and applications in homogeneous catalysis. *Coord. Chem. Rev.* 316 (2016), 68-124. DOI 10.1016/j.ccr.2016.02.011
- [60] WURTEMBERGER-PIETSCH, Sabrina ; RADIUS, Udo ; MARDER, Todd B.: 25 years of N-heterocyclic carbenes: activation of both main-group element-element bonds and NHCs themselves. *Dalton Trans.* 45 (2016), 5880-5895. DOI 10.1039/C5DT04106F
- [61] MEYER, K.: Pushing Electrons—Which Carbene Ligand for Which Application? *Organometallics* 37 (2018), Nr. 3, 273-274. DOI 10.1021/acs.organomet.8b00014
- [62] HOFFMANN, R. ; ZEISS, Geoffrey D. ; VAN DINE, G. W.: The electronic structure of methylenes. *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968), Nr. 6, 1485-1499. DOI 10.1021/ja01008a017

- [63] HARRISON, J. F.: Electronic structure of carbenes. I. Methylene, fluoromethylene, and difluoromethylene. *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971), Nr. 17, 4112-4119. DOI 10.1021/ja00746a003
- [64] BOEHME, C. ; FRENKING, G.: Electronic Structure of Stable Carbenes, Silylenes, and Germylenes. *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996), Nr. 8, 2039-2046. DOI 10.1021/ja9527075
- [65] HEINEMANN, C. ; MÜLLER, T. ; APELOIG, Y. ; SCHWARZ, H.: On the Question of Stability, Conjugation, and "Aromaticity" in Imidazol-2-ylidenes and Their Silicon Analogs. *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996), Nr. 8, 2023-2038. DOI 10.1021/ja9523294
- [66] ARDUENGO III, A. J. ; DIAS, H. V. R. ; HARLOW, R. L. ; KLINE, M.: Electronic stabilization of nucleophilic carbenes. *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992), Nr. 14, 5530-5534. DOI 10.1021/ja00040a007
- [67] TAFIPOLSKY, M. ; SCHERER, W. ; ÖFELE, K.l ; ARTUS, G. ; PEDERSEN, B.n ; HERRMANN, W. A. ; MCGRADY, G. S.: Electron Delocalization in Acyclic and N-Heterocyclic Carbenes and Their Complexes: A Combined Experimental and Theoretical Charge-Density Study. *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002), Nr. 20, 5865-5880. DOI 10.1021/ja011761k
- [68] BILDSTEIN, B. ; MALAUN, M. ; KOPACKA, H. ; WURST, K. ; MITTERBÖCK, M. ; ONGANIA, K.-H. ; OPROMOLLA, G. ; ZANELLO, P.: N,N'-Diferrocenyl-N-heterocyclic Carbenes and Their Derivatives. *Organometallics* 18 (1999), Nr. 21, 4325-4336. DOI 10.1021/om990377h
- [69] KIYOMORI, A. ; MARCOUX, S. L. J.-F. and. Buchwald B. J.-F. and. Buchwald: An efficient copper-catalyzed coupling of aryl halides with imidazoles. *Tetrahedron Lett.* 40 (1999), Nr. 14, 2657-2660. DOI 10.1016/S0040-4039(99)00291-9
- [70] DÍEZ-GONZÁLEZ, S.: *N-heterocyclic Carbenes - From Laboratory Curiosities to Efficient Synthetic Tools*. Cambridge : Royal Society of Chemistry, 2011. ISBN 978-1-849-73042-6
- [71] PARISH, R.V.: Gold in Medicine - Chrysotherapy. *Interdisciplinary Science Reviews* 17 (1992), Nr. 3, 221-228. DOI 10.1179/isr.1992.17.3.221
- [72] HIGBY, G. J.: Gold in medicine - A review of its use in the west before 1900. *Gold Bulletin* 15 (1982), Dec, Nr. 4, 130-140. DOI 10.1007/BF03214618
- [73] SIMON, T. M. ; KUNISHIMA, D. H. ; VIBERT, G. J. ; LORBER, A.: Inhibitory effects of a new oral gold compound on hela cells. *Cancer* 44 (1979), Nr. 6, 1965-1975. DOI 10.1002/1097-0142(197912)44:6<1965::AID-CNCR2820440602>3.0.CO;2-6
- [74] STORR, T.: *Ligand Design in Medicinal Inorganic Chemistry*. New York : John Wiley & Sons, 2014. ISBN 978-1-118-69789-4

- [75] ZOU, T. ; LOK, C.-N. ; WAN, P.-K. ; ZHANG, Z.-F. ; FUNG, S.-K. ; CHE, C.-M.: Anticancer metal-N-heterocyclic carbene complexes of gold, platinum and palladium. *Curr. Opin. Chem. Biol.* 43 (2018), 30-36. DOI 10.1016/j.cbpa.2017.10.014
- [76] RICCARDO, R. ; LUCA, S. ; DE ALMEIDA, A. ; CASINI, A. ; OTT, I.: Cytotoxic Gold(I) N-heterocyclic Carbene Complexes with Phosphane Ligands as Potent Enzyme Inhibitors. *ChemMedChem* 9 (2014), Nr. 6, 1205-1210. DOI 10.1002/cmde.201400056
- [77] ESTRADA-ORTIZ, N. ; GUARRA, F. ; DE GRAAF, I. A. M. ; MARCHETTI, L. ; DE JAGER, M. H. ; GROOTHUIS, G. M. M. ; GABBIANI, C. ; CASINI, A.: Anticancer Gold N-Heterocyclic Carbene Complexes: A Comparative invitro and exvivo Study. *ChemMedChem* 12 (2017), Nr. 17, 1429-1435. DOI 10.1002/cmde.201700316
- [78] HEMMERT, C. ; GORNITZKA, H.: Luminescent bioactive NHC-metal complexes to bring light into cells. *Dalton Trans.* 45 (2016), Nr. 2, 440-447. DOI 10.1039/C5DT03904E
- [79] PORCHIA, M. ; PELLEI, M. ; MARINELLI, M. ; TISATO, F. ; DEL BELLO, F. ; SANTINI, C.: New insights in Au-NHCs complexes as anticancer agents. *Eur. J. Med. Chem.* 146 (2018), 709-746. DOI 10.1016/j.ejmech.2018.01.065
- [80] PATIL, S. A. ; PATIL, S. A. ; PATIL, R. ; KERI, R. S. ; BUDAGUMPI, S. ; BALAKRISHNA, G. R. ; TACKE, M.: N-heterocyclic carbene metal complexes as bioorganometallic antimicrobial and anticancer drugs. *Future Med. Chem.* 7 (2015), Nr. 10, 1305-1333. DOI 10.4155/fmc.15.61
- [81] ZOU, T. ; HUNG, F.-F. ; YANG, C. ; CHE, C.-M.: Strongly Phosphorescent Transition-Metal Complexes with N-Heterocyclic Carbene Ligands as Cellular Probes. Version: 2015. LO, Kenneth Kam-Wing (Hrsg.): *Luminescent and Photoactive Transition Metal Complexes as Biomolecular Probes and Cellular Reagents*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2015. DOI 10.1007/430_2015_173. ISBN 978-3-662-46718-3, 181-203
- [82] BABAJI, S. A. ; MUSKAWAR, P. N. ; THENMOZHI, K. ; BHAGAT, P. R.: Recent developments of metal N-heterocyclic carbenes as anticancer agents. *Eur. J. Med. Chem.* 81 (2014), 408-419. DOI 10.1016/j.ejmech.2014.05.036
- [83] THOTA, S. ; RODRIGUES, D. A. ; CRANS, D. C. ; BARREIRO, E. J.: Ru(II) Compounds: Next-Generation Anticancer Metallotherapeutics? *J. Med. Chem.* (2018), Nr. 14, 5805-5821. DOI 10.1021/acs.jmedchem.7b01689
- [84] ABID, M. ; SHAMSI, F. ; AZAM, A.: Ruthenium Complexes: An Emerging Ground to the Development of Metallopharmaceuticals for Cancer Therapy. *Mini-Rev. Med. Chem.* 16 (2016), Nr. 10, 772-786. DOI 10.2174/1389557515666151001142012

- [85] ROSENBERG, B. ; VAN CAMP, L. ; KRIGAS, T.: Inhibition of Cell Division in *Escherichia coli* by Electrolysis Products from a Platinum Electrode. *Nature* 205 (1965), Februar, 698-699. DOI 10.1038/205698a0
- [86] DURIG, J.R. ; DANNEMAN, J. ; BEHNKE, W.D. ; MERCER, E.E.: The induction of filamentous growth in *Escherichia coli* by ruthenium and palladium complexes. *Chem. Biol. Interact.* 13 (1976), Nr. 3, 287-294. DOI 10.1016/0009-2797(76)90081-8
- [87] KELMAN, A.D. ; CLARKE, M.J. ; EDMONDS, S.D. ; PERESIE, H.J.: Biological activity of ruthenium purine complexes. *J. Clin. Hematol. Oncol.* 7 (1977), 274-288
- [88] MEIER-MENCHES, S. M. ; GERNER, C. ; BERGER, W. ; HARTINGER, C. G. ; KESSLER, B. K.: Structure-activity relationships for ruthenium and osmium anticancer agents - towards clinical development. *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018), Nr. 3, 909-928. DOI 10.1039/C7CS00332C
- [89] GOPAL, V. Y. N. ; JAYARAJU, D. ; KONDAPI, A. K.: Inhibition of Topoisomerase II Catalytic Activity by Two Ruthenium Compounds: A Ligand-Dependent Mode of Action. *Biochemistry* 38 (1999), Nr. 14, 4382-4388. DOI 10.1021/bi981990s
- [90] MONTI-BRAGADIN, C. ; RAMANI, L. ; SAMER, L. ; MESTRONI, G. ; ZASSINOVICH, G.: Effects of cis-Dichlorodiammineplatinum (II) and Related Transition Metal Complexes on *Escherichia coli*. *Antimicrob. Agents Chemother.* 7 (1975), Nr. 6, 825-827. DOI 10.1128/AAC.7.6.825
- [91] ALLARDYCE, C. S. ; DYSON, P. J.: Ruthenium in Medicine: Current Clinical Uses and Future Prospects. *Platinum Met. Rev.* 45 (2001), Nr. 2, 62-69. <https://www.ingentaconnect.com/content/matthey/pmr/2001/00000045/00000002/art00005>
- [92] ALLARDYCE, C. S. ; DYSON, P. J. ; ELLIS, D. J. ; HEATH, S. L.: [Ru(–cymene)Cl(pta)] (pta = 1,3,5-triaza-7-phosphatricyclo- [3.3.1.1]decane): a water soluble compound that exhibits pH dependent DNA binding providing selectivity for diseased cells. *Chem. Commun.* (2001), 1396-1397. DOI 10.1039/B104021A
- [93] MORRIS, R. E. ; AIRD, R. E. ; D. S. M., Piedad ; CHEN, H. ; CUMMINGS, J. ; HUGHES, N. D. ; PARSONS, S. ; PARKIN, A. ; BOYD, G. ; JODRELL, D. I. ; SADLER, P. J.: Inhibition of Cancer Cell Growth by Ruthenium(II) Arene Complexes. *Journal of Medicinal Chemistry* 44 (2001), Nr. 22, 3616-3621. DOI 10.1021/jm010051m
- [94] ZENG, L. ; GUPTA, P. ; CHEN, Y. ; WANG, E. ; JI, L. ; CHAO, i ; CHEN, Z.-S.: The development of anticancer ruthenium(II) complexes: from single molecule compounds to nanomaterials. *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017), Nr. 19, 5771-5804. DOI 10.1039/C7CS00195A

- [95] SMITHEEN, D. A. ; YIN, H. ; BEH, M. H. R. ; HETU, M. ; CAMERON, T. S. ; McFARLAND, S. A. ; THOMPSON, A.: Synthesis and Photobiological Activity of Ru(II) Dyads Derived from Pyrrole-2-carboxylate Thionoesters. *Inorg. Chem.* 56 (2017), Nr. 7, 4121-4132. DOI 10.1021/acs.inorgchem.7b00072
- [96] BERNDSEN, R. H. ; WEISS, A. ; ABDUL, U. K. ; WONG, T. J. ; MERALDI, P. ; GRIFFIOEN, A. W. ; DYSON, P. J. ; NOWAK-SLIWINSKA, P.: Combination of ruthenium(II)-arene complex [Ru(6-p-cymene)Cl₂(pta)] (RAPTA-C) and the epidermal growth factor receptor inhibitor erlotinib results in efficient angiostatic and antitumor activity. *Scientific Reports* 7 (2017), Februar, 43005. DOI 10.1038/srep43005
- [97] ADHIREKSAN, Z. ; DAVEY, G. E. ; CAMPOMANES, P. ; GROESSL, M. ; CLAVEL, C. M. ; YU, H. ; NAZAROV, A. A. ; YEO, C. H. F. ; ANG, W. H. ; DRÖGE, P. ; ROTH LISBERGER, U. ; DYSON, P. J. ; DAVEY, C. A.: Ligand substitutions between ruthenium-cymene compounds can control protein versus DNA targeting and anticancer activity. *Na. Commun.* 5 (2014), 3462. DOI 10.1038/ncomms4462
- [98] MONTANI, M. ; BADILLO, G. V. P. ; HYSI, A. ; LUPIDI, G. ; PETTINARI, R. ; GAMBINI, V. ; TILIO, M. ; MARCHETTI, F. ; PETTINARI, C. ; FERRARO, S. ; IEZZI, M. ; MARCHINI, C. ; AMICI, A.: The water soluble ruthenium(II) organometallic compound [Ru(p-cymene)(bis(3,5 dimethylpyrazol-1-yl)methane)Cl]Cl suppresses triple negative breast cancer growth by inhibiting tumor infiltration of regulatory T cells. *Pharmacol. Res.* 107 (2016), 282-290. DOI 10.1016/j.phrs.2016.03.032
- [99] MALINA, J. ; NOVAKOVA, Olga ; KEPPLER, B. K. ; ALESSIO, Enzo ; BRABEC, Viktor: Biophysical analysis of natural, double-helical DNA modified by anticancer heterocyclic complexes of ruthenium(III) in cell-free media. *JBIC J. Biol. Inorg. Chem.* 6 (2001), Nr. 4, 435-445. DOI 10.1007/s007750100223
- [100] GALLORI, E. ; VETTORI, C. ; ALESSIO, E. ; VILCHEZ, F. G. ; VILAPLANA, R. ; ORIOLI, P. ; CASINI, A. ; MESSORI, L.: DNA as a Possible Target for Antitumor Ruthenium(III) Complexes: A Spectroscopic and Molecular Biology Study of the Interactions of Two Representative Antineoplastic Ruthenium(III) Complexes with DNA. *Arch. Biochem. Biophys.* 376 (2000), Nr. 1, 156-162. DOI 10.1006/abbi.1999.1654
- [101] THOTA, S. ; KARKI, S. S. ; JAYAVEERA, K.N. ; BALZARINI, J. ; DE CLERCQ, Erik: Synthesis, characterization, antitumor, and cytotoxic activity of mononuclear Ru(II) complexes. *J. Coord. Chem.* 63 (2010), Nr. 24, 4332-4346. DOI 10.1080/00958972.2010.534140
- [102] MUNEEBAH, A. ; MUHAMMAD, H. ; HARTINGER, C. G.: Ruthenium Anticancer Agents—From Cisplatin Analogues to Rational Drug Design. Version: 2017. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*. American Cancer Society, 2017, 1-21. DOI 10.1002/9781119951438.eibc2500. ISBN 9781119951438

- [103] SU, W. ; TANG, Z. ; LI, P.: Development of Arene Ruthenium Antitumor Complexes. *Mini-Rev. Med. Chem.* 16 (2016), Nr. 10, 787-795. DOI 10.2174/138955751610160503003937
- [104] LAZAREVIĆ, T. ; RILAK, A. ; BUGARČIĆ, Ž. D.: Platinum, palladium, gold and ruthenium complexes as anticancer agents: Current clinical uses, cytotoxicity studies and future perspectives. *Eur. J. Med. Chem.* 142 (2017), 8-31. DOI 10.1016/j.ejmech.2017.04.007
- [105] ZHENG, . ; WU, Q. ; DING, Y. ; MEI, W.: Arene ruthenium(II) Complexes: The Promising Chemotherapeutic Agent in Inhibiting the Proliferation, Migration and Invasion. *Mini-Rev. Med. Chem.* 16 (2016), Nr. 10, 796-803. DOI 10.2174/1389557515666151001142159
- [106] BIERSACK, B.: Anticancer Activity and Modes of Action of (arene) ruthenium(II) Complexes Coordinated to C-, N-, and O-ligands. *Mini-Rev. Med. Chem.* 16 (2016), Nr. 10, 804-814. DOI 10.2174/138955751610160503004623
- [107] ROSENBERG, B. ; VAN CAMP, L. ; KRIGAS, T.: Inhibition of Cell Division in *Escherichia coli* by Electrolysis Products from a Platinum Electrode. *Nature* 205 (1965), Nr. 4972, 698-699. DOI 10.1038/205698a0
- [108] ROSENBERG, B. ; VAN CAMP, L. ; TROSKO, J. E. ; MANSOUR, V. H.: Platinum Compounds: a New Class of Potent Antitumour Agents. *Nature* 222 (1969) 385-386. DOI 10.1038/222385a0
- [109] LIU, W. ; GUST, R.: Update on metal N-heterocyclic carbene complexes as potential anti-tumor metallodrugs. *Coordination Chemistry Reviews* 329 (2016), 191-213. DOI 10.1016/j.ccr.2016.09.004
- [110] OEHNINGER, L. ; KÜSTER, L. N. ; SCHMIDT, C. ; MUÑOZ-CASTRO, A. ; PROKOP, A. ; OTT, I.: A Chemical–Biological Evaluation of Rhodium(I) N-Heterocyclic Carbene Complexes as Prospective Anticancer Drugs. *Chemistry – A European Journal* 19 (2013), Nr. 52, 17871-17880. DOI 10.1002/chem.201302819
- [111] OEHNINGER, L. ; SPRECKELMEYER, S. ; HOLENYA, P. ; MEIER, S. M. ; CAN, S. ; ALBORZINIA, H. ; SCHUR, J. ; KEPPLER, B. K. ; WÖLFL, S. ; OTT, I.: Rhodium(I) N-Heterocyclic Carbene Bioorganometallics as in Vitro Antiproliferative Agents with Distinct Effects on Cellular Signaling. *J. Med. Chem.* 58 (2015), Nr. 24, 9591-9600. DOI 10.1021/acs.jmedchem.5b01159
- [112] STRECIWILK, W. ; TERENCEZI, A. ; CHENG, X. ; HAGER, L. ; DABIRI, Y. ; PROCHNOW, P. ; BANDOW, J. E. ; WÖLFL, S. ; KEPPLER, B. K. ; OTT, I.: Fluorescent organometallic rhodium(I) and ruthenium(II) metallodrugs with 4-ethylthio-1,8-naphthalimide ligands: Antiproliferative effects, cellular uptake and DNA-interaction. *Eur. J. Med. Chem.* 156 (2018), 148-161. DOI 10.1016/j.ejmech.2018.06.056

- [113] GELDMACHER, Y. ; OLESZAK, M. ; SHELDRIK, W. S.: Rhodium(III) and iridium(III) complexes as anticancer agents. *Inorg. Chim. Acta* 393 (2012), 84-102. DOI 10.1016/j.ica.2012.06.046
- [114] MEDICI, S. ; PEANA, M. ; NURCHI, V. M. ; LACHOWICZ, J. I. ; CRISPONI, G. ; ZORODDU, M. A.: Noble metals in medicine: Latest advances. *Coordination Chemistry Reviews* 284 (2015), 329-350. DOI 10.1016/j.ccr.2014.08.002
- [115] ERNST, R. J. ; KOMOR, A. C. ; BARTON, J. K.: Selective Cytotoxicity of Rhodium Metalloinsertors in Mismatch Repair-Deficient Cells. *Biochemistry* 50 (2011), Nr. 50, 10919-10928. DOI 10.1021/bi2015822
- [116] KOMOR, A. C. ; SCHNEIDER, C. J. ; WEIDMANN, A. G. ; BARTON, J. K.: Cell-Selective Biological Activity of Rhodium Metalloinsertors Correlates with Subcellular Localization. *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012), Nr. 46, 19223-19233. DOI 10.1021/ja3090687
- [117] DORCIER, A. ; ANG, W. H. ; BOLAÑO, S. ; GONSALVI, L. ; JUILLERAT-JEANNERAT, L. ; LAURENCZY, G. ; PERUZZINI, M. ; PHILLIPS, A. D. ; ZANOBINI, F. ; DYSON, P. J.: In Vitro Evaluation of Rhodium and Osmium RAPTA Analogues: The Case for Organometallic Anticancer Drugs Not Based on Ruthenium. *Organometallics* 25 (2006), Nr. 17, 4090-4096. DOI 10.1021/om060394o
- [118] PETRINI, A. ; PETTINARI, R. ; MARCHETTI, F. ; PETTINARI, C. ; THERRIEN, B. ; GALINDO, A. ; SCOPELLITI, R. ; RIEDEL, T. ; DYSON, P. J.: Cytotoxic Half-Sandwich Rh(III) and Ir(III) -Diketonates. *Inorg. Chem.* 56 (2017), Nr. 21, 13600-13612. DOI 10.1021/acs.inorgchem.7b02356
- [119] ADHIKARI, S. ; HUSSAIN, O. ; PHILLIPS, R. M. ; KAMINSKY, W. ; KOLLIPARA, M. R.: Neutral and cationic half-sandwich arene d6 metal complexes containing pyridyl and pyrimidyl thiourea ligands with interesting bonding modes: Synthesis, structural and anti-cancer studies. *Applied Organometallic Chemistry* 0 (2018), Nr. 0, e4476. DOI 10.1002/aoc.4476
- [120] KLEIMAN, J. P. ; DUBECK, M.: The Preparation of Cyclopentadienyl [o-(Phenylazo)Phenyl]Nickel. *Journal of the American Chemical Society* 85 (1963), Nr. 10, 1544-1545. DOI 10.1021/ja00893a040
- [121] MOHR, F. ; PRIVÉR, S. H. ; BHARGAVA, S. K. ; BENNETT, M. A.: Ortho-metallated transition metal complexes derived from tertiary phosphine and arsine ligands. *Coord. Chem. Rev.* 250 (2006), Nr. 15, 1851-1888. DOI 10.1016/j.ccr.2005.10.003
- [122] SHILOV, A. E. ; SHUL'PIN, G. B.: Activation of CH Bonds by Metal Complexes. *Chemical Reviews* 97 (1997), Nr. 8, 2879-2932. DOI 10.1021/cr9411886
- [123] OMAE, I.: Recent studies on organometallic intramolecular-coordination compounds. *Coordination Chemistry Reviews* 83 (1988), 137-167. DOI 10.1016/0010-8545(88)80022-5

- [124] BŁASZCZYK, I. ; GNIEWEK, A. ; M., Trzeciak A.: Orthometallated palladium trimers in C–C coupling reactions. *Journal of Organometallic Chemistry* 710 (2012), 44-52. DOI 10.1016/j.jorgchem.2012.03.010
- [125] DAS, U. ; PATTANAYAK, P. ; PATRA, D. ; BRANDÃO, P. ; FELIX, V. ; CHATTOPADHYAY, S.: Design, synthesis and properties of orthopalladated complexes: Proheterogeneous catalyst. *Polyhedron* 110 (2016), 165-171. DOI 10.1016/j.poly.2016.02.024
- [126] SREEJYOTHI, P ; SAU, S. C. ; VARDHANAPU, P. K. ; MANDAL, S. K.: Halo-Bridged Abnormal NHC Palladium(II) Dimer for Catalytic Dehydrogenative Cross-Coupling Reactions of Heteroarenes. *The Journal of Organic Chemistry* 83 (2018), Nr. 16, 9403-9411. DOI 10.1021/acs.joc.8b01053
- [127] NAVARRO, O. ; KELLY, R. A. ; NOLAN, S. P.: A General Method for the SuzukiMiyaura Cross-Coupling of Sterically Hindered Aryl Chlorides: Synthesis of Di- and Tri-ortho-substituted Biaryls in 2-Propanol at Room Temperature. *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003), Nr. 52, 16194-16195. DOI 10.1021/ja038631r
- [128] PEH, G.-R. ; KANTCHEV, E.A.B. ; ER, J.-C. ; YING, J.Y.: Rational Exploration of N-Heterocyclic Carbene (NHC) Palladacycle Diversity: A Highly Active and Versatile Precatalyst for Suzuki–Miyaura Coupling Reactions of Deactivated Aryl and Alkyl Substrates. *Chemistry – A European Journal* 16 (2010), Nr. 13, 4010-4017. DOI 10.1002/chem.200902842
- [129] LÓPEZ-TORRES, E. ; MENDIOLA, M. A.: Orthometallated versus coordination compounds for reactions of platinum(II) and palladium(II) with the ligand benzil bis(4-methyl-3-thiosemicarbazone). *Inorganica Chimica Acta* 363 (2010), Nr. 8, 1735-1740. DOI 10.1016/j.ica.2010.03.014
- [130] CUTILLAS, N. ; MARTÍNEZ, A. ; YELLOL, G. S. ; RODRÍGUEZ, V. ; ZAMORA, A. ; PEDREÑO, M. ; DONAIRE, A. ; JANIÁK, C. ; RUIZ, J.: Anticancer C,N-Cycloplatinated(II) Complexes Containing Fluorinated Phosphine Ligands: Synthesis, Structural Characterization, and Biological Activity. *Inorganic Chemistry* 52 (2013), Nr. 23, 13529-13535. DOI 10.1021/ic401973k
- [131] ZAMORA, A. ; PÉREZ, S. A. ; ROTHEMUND, M. ; RODRÍGUEZ, V. ; SCHOBERT, R. ; JANIÁK, C. ; RUIZ, J.: Exploring the Influence of the Aromaticity on the Anticancer and Antivascular Activities of Organoplatinum(II) Complexes. *Chem. Eur. J.* 23 (2017), Nr. 23, 5614-5625. DOI 10.1002/chem.201700717
- [132] FEREDOONNEZHAD, M. ; RAMEZANI, Z. ; NIKRAVESH, M. ; ZANGENEH, J. ; GOLBON HAGHIGHI, M. ; FAGHIH, Z. ; NOTASH, B. ; SHAHSAVARI, H. R.: Cycloplatinated(ii) complexes bearing an O,S-heterocyclic ligand: search for anticancer drugs. *New J. Chem.* 42 (2018), 7177-7187. DOI 10.1039/C8NJ01332B

- [133] EXPÓSITO, J. E. ; PAÍNO, M. Álvarez ; AULLÓN, G. ; MIGUEL, J. A. ; ESPINET, P.: Higher fluorescence in platinum(iv) orthometalated complexes of perylene imine compared with their platinum(ii) or palladium(ii) analogues. *Dalton Trans.* 44 (2015), 16164-16176. DOI 10.1039/C5DT02572A
- [134] OKAMURA, N. ; MAEDA, T. ; FUJIWARA, H. ; SOMAN, A. ; UNNI, K. N. N. ; AJAYAGHOSH, A. ; YAGI, S.: Photokinetic study on remarkable excimer phosphorescence from heteroleptic cyclometalated platinum(ii) complexes bearing a benzoylated 2-phenylpyridinate ligand. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018), 542-552. DOI 10.1039/C7CP06944H
- [135] JULIÁ, F. ; GONZÁLEZ-HERRERO, P.: Aromatic C–H Activation in the Triplet Excited State of Cyclometalated Platinum(II) Complexes Using Visible Light. *Journal of the American Chemical Society* 138 (2016), Nr. 16, 5276-5282. DOI 10.1021/jacs.5b13311
- [136] ALBRECHT, M.: Cyclometalation Using d-Block Transition Metals: Fundamental Aspects and Recent Trends. *Chem. Rev.* 110 (2010), Nr. 2, 576-623. DOI 10.1021/cr900279a
- [137] MORALES-MORALES, D. ; JENSEN, C. G.: *The Chemistry of Pincer Compounds* -. Amsterdam : Elsevier, 2011
- [138] CHARLESWORTH, E. H. ; ANDERSON, H. J.: THE ACTION OF ZINC ON α -DIBROMOPROPIONYL HALIDES. *Can. J. Res.* 28b (1950), Nr. 1, 1-4. DOI 10.1139/cjr50b-001
- [139] JOHNSON, H. W. ; SCHWEITZER, M.: The Chemistry of α -Bromopropionyl Isocyanate. IV. Elimination Reactions of Some α -Bromopropionic Acid Derivatives. *J. Org. Chem.* 26 (1961), Nr. 10, 3666-3669. DOI 10.1021/jo01068a012
- [140] BLACKBURN, G. M. ; PLACKETT, J. D.: Strain effects in acyl transfer reactions. Part I. The kinetics of hydrolysis of some N-aryl-lactams. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1972), 1366-1371. DOI 10.1039/P29720001366
- [141] EROL K. BAYBURT, Arthur R. G. Jerome F. Daanen D. Jerome F. Daanen: *Antagonists of the TRPV1 Receptor and Uses Thereof*. <http://appft1.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?Sect1=PT01&Sect2=HITOFF&d=PG01&p=1&u=/netahhtml/PT0/srchnum.html&r=1&f=G&l=50&s1=%2720080153871%27.PGNR.&QS=DN/20080153871&RS=DN/20080153871>.
Version: 2008
- [142] VACCARINO, A. L. ; PAUL, D. ; MUKHERJEE, P. K. ; RODRÍGUEZ DE TURCO, E. B. ; L., Marcheselli V. ; XU, L. ; TRUDELL, M. L. ; MINGUEZ, J.M. ; MATÍA, M.P. ; SUNKEL, C. ; ALVAREZ-BUILLA, J. ; G., Bazan N.: Synthesis and in vivo evaluation of non-hepatotoxic acetaminophen analogs. *Bioorg. Med. Chem.* 15 (2007), Nr. 5, 2206-2215. DOI 10.1016/j.bmc.2006.07.054

- [143] WARSINK, S. ; DROST, R. M. ; LUTZ, M. ; SPEK, A. L. ; ELSEVIER, C. J.: Modular Synthesis of Bidentate Triazolyl-Functionalized N-Heterocyclic Carbenes and Their Palladium Complexes. *Organometallics* 29 (2010), Nr. 14, 3109-3116. DOI 10.1021/om100435x
- [144] BARON, M. ; BELLEMIN-LAPONNAZ, S. ; TUBARO, C. ; BASATO, M. ; BOGIALLI, S. ; DOLMELLA, A.: Synthesis and biological assays on cancer cells of dinuclear gold complexes with novel functionalised di(N-heterocyclic carbene) ligands. *J. Inorg. Biochem.* 141 (2014), 94-102. DOI 10.1016/j.jinorgbio.2014.08.013
- [145] GOLDBERG, A. A.: 217. Synthesis of diamino sulphones. *J. Chem. Soc.* (1945), 0, 826-829. DOI 10.1039/JR9450000826
- [146] PETTIT, G. R. ; GUPTA, S. K. ; WHITEHOUSE, P. A.: Antineoplastic Agents. XVIII. N-(2-Haloethyl)benzylamines. *J. Med. Chem.* 10 (1967), Nr. 4, 692-696. DOI 10.1021/jm00316a038
- [147] LEFFLER, M. T. ; ADAMS, R.: Aminophenyl-2-oxazolines as Local Anesthetics. *J. Am. Chem. Soc.* 59 (1937), Nr. 11, 2252-2258. DOI 10.1021/ja01290a042
- [148] WANG, H. M. J. ; LIN, I. J. B.: Facile Synthesis of Silver(I)Carbene Complexes. Useful Carbene Transfer Agents. *Organometallics* 17 (1998), Nr. 5, 972-975. DOI 10.1021/om9709704
- [149] GARRISON, J. C. ; YOUNGS, W. J.: Ag(I) N-Heterocyclic Carbene Complexes: Synthesis, Structure, and Application. *Chem. Rev.* 105 (2005), Nr. 11, 3978-4008. DOI 10.1021/cr050004s
- [150] LIN, I. J. B. ; VASAM, C. S.: Silver(I) N-Heterocyclic Carbenes. *Comments Inorg. Chem.* 25 (2004), Nr. 3-4, 75-129. DOI 10.1080/02603590490883652
- [151] HEMMERT, C. ; FABIÉ, A. ; FABRE, A. ; BENOIT-VICAL, F. ; GORNITZKA, H.: Synthesis, structures, and antimalarial activities of some silver(I), gold(I) and gold(III) complexes involving N-heterocyclic carbene ligands. *Eur. J. Med. Chem.* 60 (2013), 64-75. DOI 10.1016/j.ejmech.2012.11.038
- [152] USON, R. ; LAGUNA, A. ; LAGUNA, M. ; BRIGGS, D. A. ; MURRAY, H. H. ; FACKLER, J. P.: (Tetrahydrothiophene)Gold(I) or Gold(III) Complexes. Version:2007. *Inorganic Syntheses*. John Wiley & Sons, Inc., 2007. DOI 10.1002/9780470132579.ch17. ISBN 9780470132579, 85-91
- [153] PATRICK, S. R. ; GÓMEZ-SUÁREZ, A. ; SLAWIN, A. M. Z. ; NOLAN, S. P.: New [Au(NHC)(OH)] Complexes for Silver-Free Protocols. *Organometallics* 33 (2014), Nr. 1, 421-424. DOI 10.1021/om4010065
- [154] FERNÁNDEZ, G. A. ; PICCO, A. S. ; CEOLIN, M. R. ; CHOPA, A. B. ; SILBESTRI, G. F.: Synthesis and Structural Characterization of Water-Soluble Gold(I)

- N-Heterocyclic Carbene Complexes. An X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy (XAFS) Study. *Organometallics* 32 (2013), Nr. 21, 6315-6323. DOI 10.1021/om400663a
- [155] NARAYANASWAMY, R. ; YOUNG, M. A. ; PARKHURST, E. ; OUELLETTE, M. ; KERR, M. E. ; HO, D. M. ; ELDER, R. C. ; BRUCE, A. E. ; BRUCE, M. R. M.: Synthesis, structure, and electronic spectroscopy of neutral, dinuclear gold(I) complexes. Gold(I)-gold(I) interactions in solution and in the solid state. *Inorg. Chem.* 32 (1993), Nr. 11, 2506-2517. DOI 10.1021/ic00063a051
- [156] SCHMIDBAUR, H. ; SCHIER, A.: Auophilic interactions as a subject of current research: an up-date. *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012), 370-412. DOI 10.1039/C1CS15182G
- [157] BENNETT, M. A. ; SMITH, A. K.: Arene ruthenium(II) complexes formed by dehydrogenation of cyclohexadienes with ruthenium(III) trichloride. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1974), 233-241. DOI 10.1039/DT9740000233
- [158] MAROZSÁN, N. ; HORVÁTH, H. ; KOVÁTS, É. ; UDVARDY, A. ; ERDEI, A. ; PURGEL, M. ; JOÓ, F.: Catalytic racemization of secondary alcohols with new (arene)Ru(II)-NHC and (arene)Ru(II)-NHC-tertiary phosphine complexes. *Mol. Catal.* 445 (2018), 248-256. DOI 10.1016/j.mcat.2017.11.040
- [159] VENTURAEESPINOSA, D. ; MARZÁBELTRÁN, A. ; MATA, J. A.: Catalytic Hydrogen Production by Ruthenium Complexes from the Conversion of Primary Amines to Nitriles: Potential Application as a Liquid Organic Hydrogen Carrier. *Chem. Eur. J.* 22 (2016), Nr. 49, 17758-17766. DOI 10.1002/chem.201603423
- [160] MERCS, L. ; NEELS, A. ; ALBRECHT, M.: Probing the potential of N-heterocyclic carbenes in molecular electronics: redox-active metal centers inter-linked by a rigid ditopic carbene ligand. *Dalton Trans.* (2008), 0, 5570-5576. DOI 10.1039/B809721F
- [161] MURAT, K. ; GÜRBÜZ, N. ; SÉMERIL, D. ; ÖZDEMİR, İ.: Ruthenium(II)(pymene)N-Heterocyclic Carbene Complexes for the N-Alkylation of Amine Using the Green Hydrogen Borrowing Methodology. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2018 (2018), Nr. 10, 1236-1243. DOI 10.1002/ejic.201701479
- [162] MARKHAM, J. ; LIANG, J. ; LEVINA, A. ; MAK, R. ; JOHANNESSEN, B. ; KAPPEN, P. ; GLOVER, C. J. ; LAI, B. ; VOGT, S. ; LAY, P. A.: (Pentamethylcyclopentadienato)rhodium Complexes for Delivery of the Curcumin Anticancer Drug. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2017), Nr. 12, 1812-1823. DOI 10.1002/ejic.201601331
- [163] TURLINGTON, C. R. ; WHITE, P. S. ; BROOKHART, M. ; TEMPLETON, J. L.: Half-sandwich Rh(Cp*) and Ir(Cp*) complexes with oxygen atom transfer reagents as ligands. *Journal of Organometallic Chemistry* 792 (2015), 81-87. DOI 10.1016/j.jorganchem.2015.02.007

- [164] NEWMAN, C. P. ; DEETH, R. J. ; CLARKSON, G. J. ; ROURKE, J. P.: Synthesis of Mixed NHC/L Platinum(II) Complexes: Restricted Rotation of the NHC Group. *Organometallics* 26 (2007), Nr. 25, 6225-6233. DOI 10.1021/om700671y
- [165] MARSHALL, P. ; JENKINS, R. L. ; CLEGG, W. ; HARRINGTON, R. W. ; CALLEAR, S. K. ; COLES, S. J. ; FALLIS, I. A. ; DERVISI, A.: Chiral Ag(i) and Pt(ii) complexes of ditopic NHC ligands: synthesis, structural and spectroscopic properties. *Dalton Trans.* 41 (2012), 12839-12846. DOI 10.1039/C2DT31740K
- [166] LEE, J.-Y. ; LEE, J.-Y. ; CHANG, Y.-Y. ; HU, C.-H. ; WANG, N.M. ; LEE, H. M.: Palladium Complexes with Tridentate N-Heterocyclic Carbene Ligands: Selective "Normal" and "Abnormal" Bindings and Their Anticancer Activities. *Organometallics* 34 (2015), Nr. 17, 4359-4368. DOI 10.1021/acs.organomet.5b00586
- [167] COSTA, A. P. ; SANAU, M. ; PERIS, E. ; ROYO, B.: Easy preparation of Cp*-functionalized N-heterocyclic carbenes and their coordination to rhodium and iridium. *Dalton Trans.* (2009), 0, 6960-6966. DOI 10.1039/B901195A
- [168] BROOKHART, M. ; GREEN, M. L. H. ; WONG, L.-L.: Carbon-Hydrogen-Transition Metal Bonds. Version: 2007. *Progress in Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, Inc., (2007), 1-124. DOI 10.1002/9780470166376.ch1. ISBN 9780470166376,
- [169] TREVIGEN: HT Universal Colorimetric PARP Assay Kit. Version: 2010. https://trevigen.com/docs/protocol/protocol_4677-096-K.pdf. 2010. – Zugriff am 10. Juli 2018
- [170] CRYSA LISPRO: *Rigaku Oxford Diffraction 2018*. <https://www.rigaku.com/en/products/smc/crysalis>. Version: 39.46
- [171] OLEX2: *OlexSys Ltd. 2004-2018*. <http://www.olexsys.org/Software>. Version: v1.2

Eidesstattliche Erklärung

Ich gebe die eidesstattliche Erklärung ab, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne 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 als Tagungsbeitrag publiziert.

Wuppertal, den

Bernd Mell

Tagungsbeiträge

Orthometallierte Platinbiscarbene (Vortrag)

12. Koordinationschemietreffen, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Februar 2016

A. Anhang

A.1. NMR-Spektren

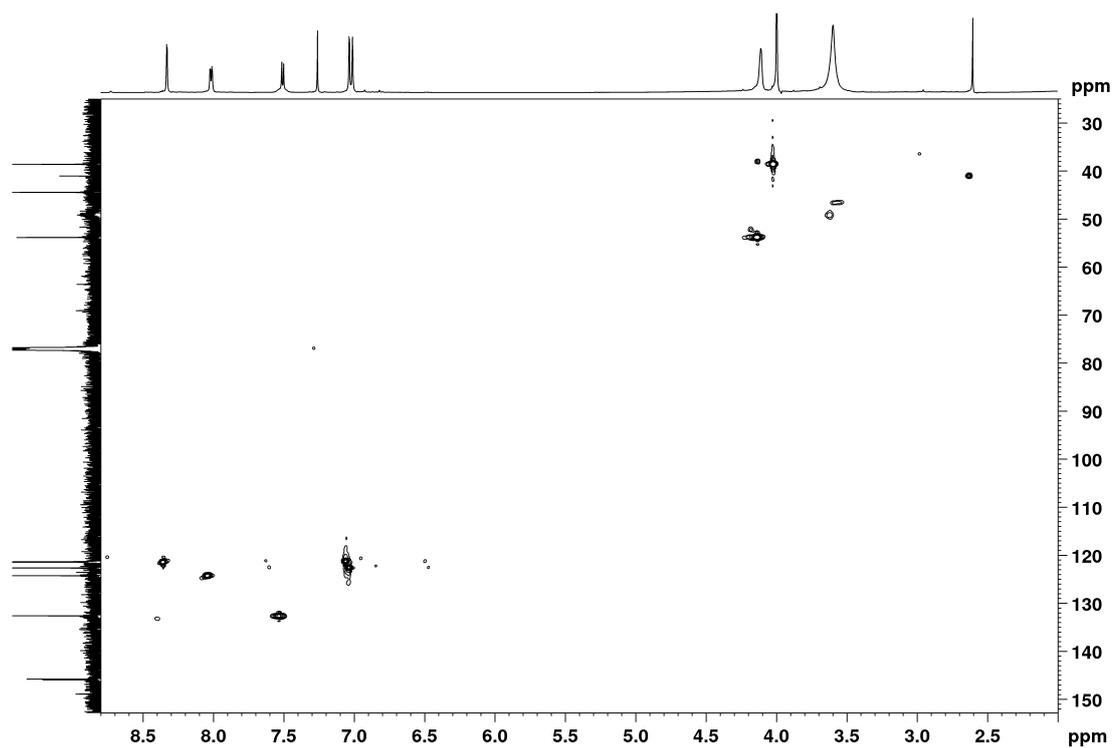


Abbildung A.1.: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-HSQC-Spektrum von **36c** gemessen bei 300 K in CDCl_3 .

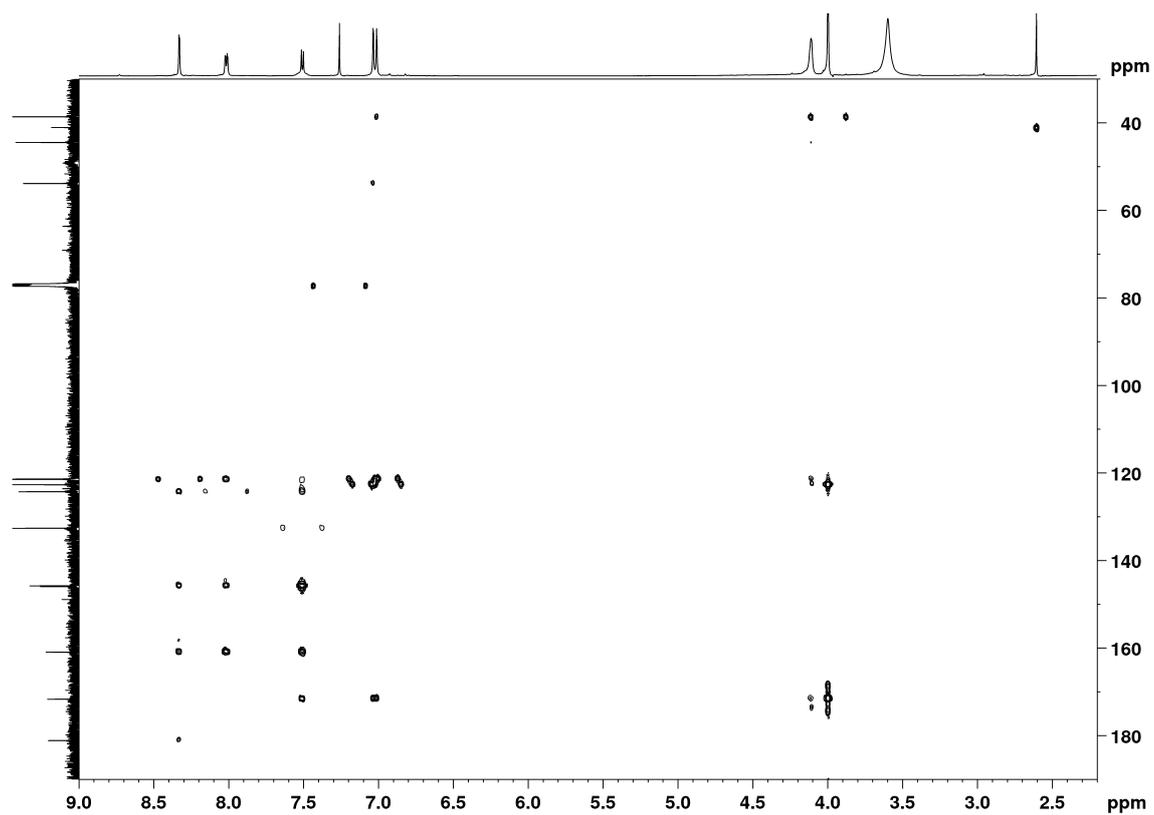


Abbildung A.2.: Ausschnitt aus dem ^1H - ^{13}C -HMBC-Spektrum von **36c** gemessen bei 300 K in CDCl_3 .

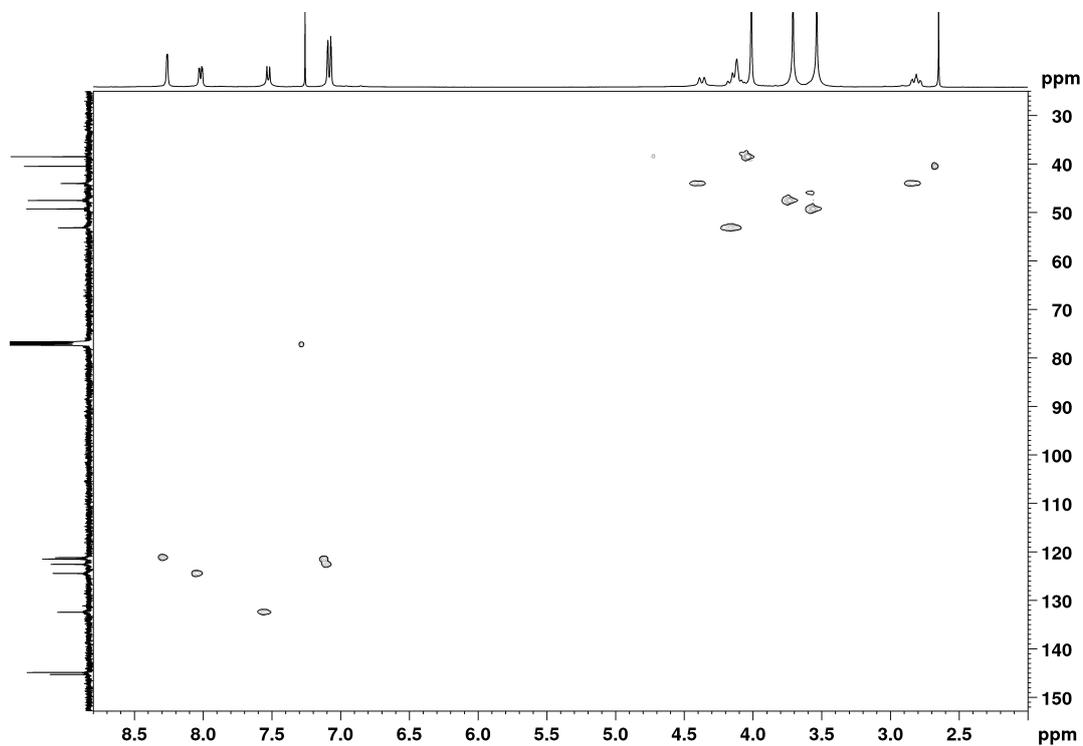


Abbildung A.3.: Ausschnitt aus dem ^1H - ^{13}C -HMBC-Spektrum von **36c** gemessen bei 223 K in CDCl_3 .

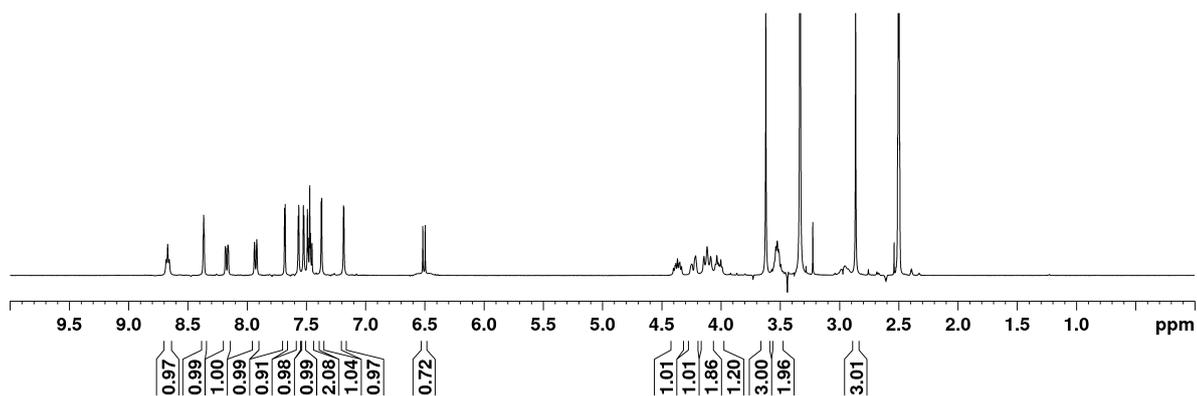


Abbildung A.4.: Vollständiges ^1H -NMR-Spektrum von **37c** gemessen bei 300K in DMSO-d_6 .

A.2. Kristallographische Daten

Tabelle A.1.: Kristallographische Daten zu den Kristallstrukturen **19d** und **20d**.

Identification code	19d	20d
Empirical formula	C ₁₄ H ₁₅ BrF ₃ N ₃ O	C ₃₈ H ₃₅ BF ₃ N ₃ O
Formula weight	378.20	617.50
Temperature [K]	293	100.15
Crystal system	triclinic	monoclinic
Space group	P-1	P2 ₁ /c
a[Å]	7.2311(6)	14.8420(5)
b[Å]	10.0135(8)	10.3213(4)
c[Å]	11.6968(10)	22.1457
α[°]	83.277(7)	90
β[°]	76.153(7)	108.5156(14)
γ[°]	77.506(7)	90
Volume [Å ³]	800.96(11)	3216.9(2)
Z	2	4
ρ _{calc} [g/cm ³]	1568	1.275
μ [mm ⁻¹]	3.842	0.721
F(000)	380.0	1296.0
Crystal size [mm ³]	0.25 × 0.06 × 0.03	0.395 × 0.141 × 0.06
Radiation	Cu Kα (λ = 1.5418)	Cu Kα (λ = 1.5418)
2θ range for data collection [°]	7.8 to 125.1	6.28 to 135.518
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 8, -11 ≤ k ≤ 11, -12 ≤ l ≤ 13	17 ≤ h ≤ 17, -11 ≤ k ≤ 12, -26 ≤ l ≤ 26
Reflections collected	6837	74866
Independent reflections	2541 [R _{int} = 0.0509, R _{sigma} = 0.0401]	5803 [R _{int} = 0.0787, R _{sigma} = 0.0335]
Data/restraints/parameters	11009/0/553	5803/0/416
Goodness-of-fit on F ²	1.121	1.035
Final R indexes [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0.0395, wR ₂ = 0.0861	R ₁ = 0.0588, wR ₂ = 0.1418
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0471, wR ₂ = 0.0891	R ₁ = 0.0779, wR ₂ = 0.1597
Largest diff. peak/hole / [e Å ⁻³]	2.12/-0.72	0.22/0.39
Flack parameter	—	—

Tabelle A.2.: Kristallographische Daten zu den Kristallstrukturen **26a** und **25b**.

Identification code	26a	25b
Empirical formula	C ₁₃ H ₁₅ AuBrN ₃ O	C ₁₃ H ₁₃ AuBrCl ₂ N ₃ O
Formula weight	506.16	575.04
Temperature [K]	150.00(10)	150.00
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	P21/ <i>c</i>	C2/ <i>c</i>
a[Å]	8.2309(3)	17.0803(18)
b[Å]	19.6160(5)	21.0466(11)
c[Å]	9.7588(3)	12.5872(12)
α[°]	90.00	90.00
β[°]	113.136(4)	126.512(15)
γ[°]	90.00	90.00
Volume [Å ³]	1448.92(9)	3636.(8)
<i>Z</i>	4	8
ρ _{calc} [g/cm ³]	2.320	2.100
μ [mm ⁻¹]	12.906	10.582
F(000)	944.0	2144.0
Crystal size [mm ³]	0.07 x 0.03 x 0.02	0.05 × 0.05 × 0.02
Radiation	Mo Kα (λ = 0.71073)	Mo Kα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection [°]	4.992 to 58.474	3.542 to 58.892
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 6, -23 ≤ k ≤ 26, -11 ≤ l ≤ 13	-22 ≤ h ≤ 14, -18 ≤ k ≤ 28, -11 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	5675	8061
Independent reflections	3238 [R _{int} = 0.0194, R _{sigma} = 0.0349]	4185 [R _{int} = 0.0231, R _{sigma} = 0.0431]
Data/restraints/parameters	3238/0/173	4185/0/191
Goodness-of-fit on F ²	1.022	1.050
Final R indexes [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0.0250, wR ₂ = 0.0482	R ₁ = 0.0469, wR ₂ = 0.1329
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0315, wR ₂ = 0.0504	R ₁ = 0.0649, wR ₂ = 0.1414
Largest diff. peak/hole / [e Å ⁻³]	2.00/-0.64	1.89/-2.98
Flack parameter	—	—

Tabelle A.3.: Kristallographische Daten zu den Kristallstrukturen **25c** und **29c**.

Identification code	25c	29c
Empirical formula	C ₁₃ H ₁₄ AuBrN ₄ O ₃	C ₂₃ H ₂₈ Cl ₂ N ₄ O ₃ Ru
Formula weight	551.16	580.46
Temperature [K]	150.00	293(2)
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	C2/c	P2/c
a[Å]	17.7402(11)	14.8363(3)
b[Å]	16.9235(5)	12.5181(3)
c[Å]	12.6952(7)	14.6763(4)
α[°]	90.00	90
β[°]	126.509(9)	96.947(2)
γ[°]	90.00	90
Volume [Å ³]	3063.5(3)	2705.70(11)
Z	8	4
ρ _{calc} [g/cm ³]	2.390	1.425
μ [mm ⁻¹]	12.230	0.806
F(000)	2064.0	1184.0
Crystal size [mm ³]	0.11 × 0.09 × 0.03	0.09 × 0.09 × 0.02
Radiation	Mo Kα (λ = 0.71073)	Mo Kα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection [°]	6.26 to 58.74	4.27 to 58.778
Index ranges	-24 ≤ h ≤ 23, -22 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 12	-16 ≤ h ≤ 18, -17 ≤ k ≤ 15, -20 ≤ l ≤ 13
Reflections collected	6776	12407
Independent reflections	3520 [R _{int} = 0.0268, R _{sigma} = 0.0466]	6216 [R _{int} = 0.0228, R _{sigma} = 0.0345]
Data/restraints/parameters	3520/0/200	6216/0/302
Goodness-of-fit on F ²	1.061	1.036
Final R indexes [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0.0358, wR ₂ = 0.0822	R ₁ = 0.0273, wR ₂ = 0.0642
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0546, wR ₂ = 0.0916	R ₁ = 0.0335, wR ₂ = 0.0642
Largest diff. peak/hole / [e Å ⁻³]	2.02/-1.41	0.36/-0.49
Flack parameter	—	—

Tabelle A.4.: Kristallographische Daten zu den Kristallstrukturen **31d** und **34a**.

Identification code	31d	34a
Empirical formula	C ₂₂ H ₂₆ ClF ₃ N ₃ ORh	C ₄₆ H ₆₀ Cl ₄ N ₆ O ₂ Rh ₂
Formula weight	543.82	1076.62
Temperature [K]	140(16)	150.00
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	P21	P2 ₁ / <i>n</i>
a[Å]	7.44029(12)	8.43639(15)
b[Å]	20.5171(5)	18.0262(3)
c[Å]	14.5187(4)	30.6810(5)
α[°]	90.00	90.00
β[°]	91.502(2)	94.1777(15)
γ[°]	90.00	90.00
Volume [Å ³]	2215.56(9)	4653.46(13)
Z	4	4
ρ _{calc} [g/cm ³]	1.630	1.537
μ [mm ⁻¹]	0.936	0.983
F(000)	1104.0	2208.0
Crystal size [mm ³]	0.11 x 0.07 x 0.02	0.08 × 0.06 × 0.04
Radiation	Mo Kα (λ = 0.71073)	Mo Kα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection [°]	3.438 to 58.802	4.52 to 59.154
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -25 ≤ k ≤ 19, -20 ≤ l ≤ 13	-11 ≤ h ≤ 9, -24 ≤ k ≤ 23, -40 ≤ l ≤ 39
Reflections collected	11104	27622
Independent reflections	8448 [R _{int} = 0.0228, R _{sigma} = 0.0453]	11009 [R _{int} = 0.0255, R _{sigma} = 0.0342]
Data/restraints/parameters	8448/1/593	11009/0/553
Goodness-of-fit on F ²	1.069	1.121
Final R indexes [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0.0304, wR ₂ = 0.0675	R ₁ = 0.0395, wR ₂ = 0.0861
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0333, wR ₂ = 0.0690	R ₁ = 0.0471, wR ₂ = 0.0891
Largest diff. peak/hole / [e Å ⁻³]	0.49/-0.63	2.12/-0.72
Flack parameter	0.575(17)	—

Tabelle A.5.: Kristallographische Daten zu den Kristallstrukturen **36c** und **36c**-Zwischenprodukt.

Identification code	36c	36c -Zwischenprodukt
Empirical formula	C ₁₅ H ₁₈ N ₄ O ₄ 5PtS·H ₂ O	C ₁₇ H ₂₁ Br _{0.3} Cl _{6.7} N ₄ O ₄ PtS
Formula weight	563.50	834.17
Temperature [K]	100.00	150.05(10)
Crystal system	orthorhombic	triclinic
Space group	<i>Pna</i> 2 ₁	P-1
a[Å]	31.882(5)	9.2342(3)
b[Å]	10.9058(17)	12.4647(3)
c[Å]	5.0871(8)	12.5855(4)
α[°]	90.00	76.722(3)
β[°]	90.00	75.518(3)
γ[°]	90.00	80.220(3)
Volume [Å ³]	1768.8(5)	1355.34(8)
<i>Z</i>	4	2
ρ_{calc} [g/cm ³]	2.116	2.044
μ [mm ⁻¹]	1088.0	6.393
F(000)	1088.0	803.0
Crystal size [mm ³]	0.12 × 0.04 × 0.02	0.10 × 0.09 × 0.03
Radiation	Mo Kα ($\lambda = 0.71073$)	Mo Kα ($\lambda = 0.71073$)
2 Θ range for data collection [°]		4.304 to 58.902
Index ranges	-48 ≤ h ≤ 48, -16 ≤ k ≤ 16, -7 ≤ l ≤ 7	-12 ≤ h ≤ 12, -17 ≤ k ≤ 16, -16 ≤ l ≤ 15
Reflections collected	49896	12358
Independent reflections	6394 [<i>R</i> _{int} = 0.1004, <i>R</i> _{sigma} = 0.0632]	6228 [<i>R</i> _{int} = 0.0284, <i>R</i> _{sigma} = 0.0451]
Data/restraints/parameters	6394/1/242	6228/0/320
Goodness-of-fit on F ²	1.041	1.045
Final R indexes [<i>I</i> >= 2σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0373, w <i>R</i> ₂ = 0.0532	<i>R</i> ₁ = 0.0263, w <i>R</i> ₂ = 0.0499
Final R indexes [all data]	<i>R</i> ₁ = 0.0619, w <i>R</i> ₂ = 0.0577	<i>R</i> ₁ = 0.0303, w <i>R</i> ₂ = 0.0517
Largest diff. peak/hole / [e Å ⁻³]	2.98/-1.96	-1.22/0.90
Flack parameter	0.031(12)	—

Tabelle A.6.: Kristallographische Daten zu den Kristallstrukturen **37a** und **37c**.

Identification code	37a	37c
Empirical formula	C ₇₈ H ₈₄ N ₁₈ O ₆ Pt ₃	C ₂₆ H ₂₆ N ₈ O ₆ Pt·C ₂ H ₆ OS
Formula weight	1954.90	819.76
Temperature [K]	149.9(2)	150.00(10)
Crystal system	monoclinic	monoclinic
Space group	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
a[Å]	18.3985(4)	10.35991(15)
b[Å]	14.7181(3)	16.4145(2)
c[Å]	29.1173(7)	18.2608(3)
α[°]	90	90
β[°]	108.032(3)	100.4327(15)
γ[°]	90	90
Volume [Å ³]	7497.5(3)	3053.96(8)
Z	4	4
ρ _{calc} [g/cm ³]	1.732	1.783
μ [mm ⁻¹]	5.650	4.723
F(000)	3840.0	1624.0
Crystal size [mm ³]	0.07 × 0.08 × 0.09	0.13 × 0.12 × 0.09
Radiation	Mo Kα (λ = 0.71073)	Mo Kα (λ = 0.71073)
2θ range for data collection [°]	4.04 to 59.014	4.536 to 59.086
Index ranges	-25 ≤ h ≤ 18, -13 ≤ k ≤ 20, -36 ≤ l ≤ 37	-14 ≤ h ≤ 11, -21 ≤ k ≤ 19, -224 ≤ l ≤ 25
Reflections collected	46065	15635
Independent reflections	17418 [R _{int} = 0.0350 , R _{sigma} = 0.0417]	7162 [R _{int} = 0.0238, R _{sigma} = 0.0338]
Data/restraints/parameters	17418/0/952	7162/0/439
Goodness-of-fit on F ²	1.088	1.054
Final R indexes [I >= 2σ (I)]	R ₁ = 0.0319, wR ₂ = 0.0626	R ₁ = 0.0266, wR ₂ = 0.0600
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0468, wR ₂ = 0.0682	R ₁ = 0.0340, wR ₂ = 0.0638
Largest diff. peak/hole / [e Å ⁻³]	2.00/-1.34	2.11/-0.95
Flack parameter	—	—