

INAUGURAL – DISSERTATION

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

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Stefanie Christine Seitz (geb. Holm)

aus Neustadt/Weinstraße

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

Mündliche Prüfung am 18. Januar 2013

Thiofunktionalisierte 1,2,4-Triazoliumsalze als NHC-Vorläufer

Gutachter:

Prof. Dr. Bernd F. Straub

Prof. Dr. Oliver Trapp

Eidesstattliche Versicherung

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum vom 01. November 2008 bis 20. November 2012 am Organisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg unter der Leitung von Prof. Dr. Bernd F. Straub durchgeführt.

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

Stefanie Seitz

Heidelberg, den 20. November 2012

Man lernt durch Probieren;
denn auch wenn man denkt,
man könnte es, man weiß es erst,
wenn man es versucht hat.

Sophokles

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Bernd Straub für die Möglichkeit meine Doktorarbeit unter Bereitstellung eines Laborarbeitsplatzes und der finanziellen Mittel durchzuführen sowie für die interessante Themenstellung, die Betreuung und Hilfestellung bei der Anfertigung der Arbeit bedanken.

Meinen Arbeitskollegen Achim Häußermann, Irene Loos, Christian Loos, Michael Bessel, Michael Wrede, Regina Berg, Simone Weber, Timo Söhner und Karin Schmid danke ich für die gute Stimmung in- und außerhalb des Labors, für ihre konstruktiven Ratschläge und ihre immer da gewesene Hilfsbereitschaft.

Meinen Forschungspraktikanten Stephan Koch, Simon Viergutz und Sabrina Stadler danke ich für die Durchführung von zahlreichen Versuchen, die zum Entstehen meiner Arbeit beigetragen haben.

Den Angestellten des Organisch-Chemischen Instituts in den verschiedenen analytischen Abteilungen danke ich für die Messungen von MS-, NMR- und IR-Spektren sowie Elementar- und Röntgenstrukturanalysen.

Für das gewissenhafte Korrekturlesen dieser Arbeit danke ich Regina und Simone und für die gute Gesellschaft während der vielen Stunden im Schreibzimmer Irene.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Mann Julius, der mich nicht nur bei dieser Arbeit stets unterstützt hat, sondern immer an meiner Seite stand und mir durch die gemeinsame Zeit immer wieder neue Kraft gegeben hat.

Meiner Mutter möchte ich ebenfalls besonders für die langjährige moralische und tatkräftige Unterstützung danken, die sie mir während meiner gesamten Studienzzeit gegeben hat.

Inhaltsverzeichnis

1. Abstract	1
2. Kurzzusammenfassung.....	2
3. Kenntnisstand	3
3.1. Chemie der 1,2,4-Triazole	3
3.1.1. Einleitung	3
3.1.2. Synthese von 1,2,4-Triazolen.....	5
3.1.3. Synthese von 1,2,4-Triazoliumsalzen	8
3.1.4. Triazolylidene als NHC-Liganden	11
3.2. Schwefelhaltige Liganden	15
3.2.1. Einleitung	15
3.2.2. Schwefelhaltige Liganden in der Katalyse.....	18
3.2.3. Schwefelfunktionalisierte NHC-Liganden.....	20
3.3. Distickstoffaktivierung	23
3.3.1. Einleitung	23
3.3.2. Distickstoff-Komplexe	24
3.3.3. Reaktionen von Distickstoff-Komplexen.....	26
4. Ergebnisse und Diskussion.....	32
4.1. Zielsetzung.....	32
4.2. Synthese von schwefelfunktionalisierten Azolen mit Benzylschutzgruppe.....	34
4.3. Synthese von Triazoliumsalzen mit Benzylschutzgruppe	37
4.3.1. Synthese von Monotriazoliumsalzen	37
4.3.2. Synthese von symmetrischen Bistriazoliumsalzen	39
4.3.3. Synthese von unsymmetrischen Bistriazoliumsalzen	40
4.4. Synthese von Triazoliumsalzen mit <i>para</i> -Methoxybenzylschutzgruppe	42
4.4.1. Synthese von Monotriazoliumsalzen	42
4.4.2. Synthese von symmetrischen Bistriazoliumsalzen	44

4.4.3.	Synthese von unsymmetrischen Bistriazoliumsalzen	46
4.5.	Synthese von Triazoliumsalzen mit entschützter Thiofunktion	49
4.5.1.	Synthese des Monotriazoliumsalzes mit freier Thiolgruppe.....	49
4.5.2.	Synthese der unsymmetrischen Bistriazoliumsalze mit freier Thiolgruppe	51
4.5.3.	Synthese der symmetrischen Bistriazoliumsalze mit freien Thiolgruppen.....	52
4.6.	Oxidation thiofunktionalisierter Triazoliumsalze zu Benzothiazolen.....	53
4.7.	Synthese von Übergangsmetall-Komplexen	56
4.7.1.	Synthese von Dikupfer-Komplexen mit Bis(NHC-Thioether)-Liganden.....	56
4.7.2.	Synthese von Übergangsmetall-Komplexen mit (NHC-Thiolato)-Liganden	57
4.7.3.	Synthese von Übergangsmetall-Komplexen mit thiofunktionalisierten Bis(NHC)-Liganden.....	72
4.8.	Katalysen	83
4.8.1.	Sonogashira-Reaktion	83
4.8.2.	Buchwald-Hartwig-Aminierung	87
4.8.3.	Kohlenstoff-Schwefel-Kupplungsreaktion	90
4.8.4.	Heck-Reaktion	91
4.8.5.	Suzuki-Kupplung	93
4.8.6.	Kumada-Kupplung.....	96
4.9.	Zusammenfassung	98
4.10.	Ausblick.....	104
5.	Experimenteller Teil	107
5.1.	Allgemeine Informationen	107
5.2.	Synthese von schwefelfunktionalisierten Azolen mit Benzylschutzgruppe.....	110
5.3.	Synthese von Monotriazoliumsalzen mit Benzylschutzgruppe.....	116
5.4.	Synthese von symmetrischen Bistriazoliumsalzen mit Benzylschutzgruppe.....	118
5.5.	Synthese von unsymmetrischen Bistriazoliumsalzen mit Benzylschutzgruppe.....	121
5.6.	Synthese des schwefelfunktionalisierten 1,2,4-Triazols mit <i>para</i> -Methoxybenzyl- schutzgruppe.....	123

5.7.	Synthese von Monotriazoliumsalzen mit <i>para</i> -Methoxybenzylschutzgruppe	126
5.8.	Synthese weiterer Monotriazoliumsalze.....	128
5.9.	Synthese von symmetrischen Bistriazoliumsalzen mit <i>para</i> -Methoxybenzylschutzgruppe	130
5.10.	Synthese von unsymmetrischen Bistriazoliumsalzen mit <i>para</i> -Methoxybenzylschutzgruppe	135
5.11.	Synthese von Triazoliumsalzen mit entschützter Thiolfunktion	145
5.12.	Oxidation thiofunktionalisierter Triazoliumsalze zu Benzothiazolen	152
5.13.	Synthese von Dikupfer-Komplexen mit Bis(NHC-Thioether)-Liganden	154
5.14.	Synthese von Übergangsmetall-Komplexen mit (NHC-Thiolato)-Liganden.....	156
5.15.	Synthese eines Bis(NHC)kupfer-Komplexes	162
5.16.	Synthese von Übergangsmetall-Komplexen mit thiofunktionalisierten Bis(NHC)-Liganden	163
5.17.	Allgemeine Vorschriften zur Durchführung der Katalysen	171
6.	Literatur	178
7.	Anhang	187
7.1.	Einkristall-Röntgenstrukturanalysen	187
7.1.1.	4-(2-Benzylthiophenyl)-1,2,4-4 <i>H</i> -triazol (5)	187
7.1.2.	4-[2-(4-Methoxybenzylthio)phenyl]-1-methyl-1,2,4-4 <i>H</i> -triazol-1-iumtosylat (14b).....	188
7.1.3.	4-(2,6-Dimethylphenyl)-1-methyl-1,2,4-4 <i>H</i> -triazol-1-iumhexafluorophosphat (15b).....	189
7.1.4.	4-[2-(4-Methoxybenzylthio)phenyl]-1-[3-[4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-4 <i>H</i> -triazol-1-ium-1-yl]propyl]-1,2,4-4 <i>H</i> -triazol-1-iumbishaftafluorophosphat (18b).....	190
7.1.5.	4-(2-Thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-4 <i>H</i> -triazol-1-iumtriflat (22).....	191
7.1.6.	1,1'-[1,3-Phenylendi(methylen)]-(1,2,4-triazol-1-ium[2,1- <i>b</i>]benzothiazol)-[4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-4 <i>H</i> -triazol-1-ium]bistriflat (28)	192
7.1.7.	<i>cis</i> -Bis[4-(2-thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-4 <i>H</i> -triazolylden]nickel(II) (<i>cis</i> - 34)	193

7.1.8.	<i>cis</i> -Bis[4-(2-thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-4 <i>H</i> -triazolylyden]palladium(II) (<i>cis</i> - 32)	194
7.1.9.	<i>trans</i> -Bis[4-(2-thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-4 <i>H</i> -triazolylyden]palladium(II) (<i>trans</i> - 32)	195
7.1.10.	<i>cis</i> -Bis[4-(2-thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-4 <i>H</i> -triazolylyden]platin(II) (<i>cis</i> - 33).....	196
7.1.11.	<i>trans</i> -Bis[4-(2-thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-4 <i>H</i> -triazolylyden]platin(II) (<i>trans</i> - 33)	197
7.1.12.	<i>mer</i> -Tris[4-(2-thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-4 <i>H</i> -triazolylyden]cobalt(III) (35).....	198
7.1.13.	Bis(acetonitril)- η^3 -allyldicarbonylchloromolybdän(II)	199
7.1.14.	Bis[4-(2,6-dimethylphenyl)-1-methyl-1,2,4-4 <i>H</i> -triazolylyden]kupfer(I)- hexafluorophosphat (37)	200
7.1.15.	<i>cis</i> -Bis[1,1'-[1,3-phenylendi(methylen)]-[4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-4 <i>H</i> - triazolylyden]-[4-(2-thiophenyl)-1,2,4-4 <i>H</i> -triazolylyden]]dikupfer(I)- palladium(II)bishexafluorophosphat (41)	201

Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetyl
ADP	Adenosindiphosphat
aq	aqueous (wässrig)
Ar	Aryl
ATP	Adenosintriphosphat
Bipy	2,2'-Bipyridin
Bn	Benzyl
bp	boiling point (Siedepunkt)
Bu	Butyl
Bz	Benzoyl
COD	1,5-Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadien
Cy	Cyclohexan
Cys	Cystein
δ	chemische Verschiebung
Δ	Erhitzen, Differenz
dba	Dibenzylidenaceton
DCE	1,2-Dichlorethan
DCM	Dichlormethan
Diip	2,6-Diisopropylphenyl
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppe	1,3-Bis(diphenylphosphino)ethan
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan
EI	Elektronenstoßionisation
eq	equivalent (Äquivalent)
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	et alii (und andere)
FAB	fast atom bombardment (Beschuss mit schnellen Atomen)
GC	Gaschromatographie

His	Histidin
HMDS	Hexamethyldisilazan
HOMO	highest occupied molecular orbital (höchstes besetztes Molekülorbital)
HRMS	high-resolution mass spectrometry (hochauflösende Massenspektrometrie)
HSAB	hard and soft acids and bases (harte und weiche Säuren und Basen)
i	iso
IL	ionic liquid (ionische Flüssigkeit)
IMes	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden
IPr	1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
L	Ligand
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital (niedrigstes unbesetztes Molekülorbital)
m	meta
M	molar, Metall, Molekül
Me	Methyl
MEE	2-(2-Methoxyethoxy)ethanol
Mes	Mesityl
MO	Molekülorbital
MOF	metal-organic framework (Metall-organisches Gerüst)
mp	melting point (Schmelzpunkt)
MS	Massenspektrometrie
n	unverzweigt
NHC	<i>N</i> -heterozyklisches Carben
NMR	nuclear magnetic resonance (Kernspinresonanz)
o	ortho
Ox	Oxidationsmittel
p	para
P _i	anorganisches Phosphat
PEPPSI	pyridine-enhanced, precatalyst, preparation, stabilization and initiation
Ph	Phenyl
Phen	1,10-Phenanthrolin
PMB	<i>para</i> -Methoxybenzyl
ppm	parts per million (Teile von einer Million)

Pr	Propyl
Py	Pyridin
R _f	Retentionsfaktor
rt	room temperature
RT	Raumtemperatur
t	tert
Tf	Triflat
TFA	trifluoroacetic acid (Trifluoressigsäure)
THF	Tetrahydrofuran
THT	Tetrahydrothiophen
TMS	Tetramethylsilan
Tol	Tolyl
t _R	Retentionszeit
Ts	Tosylat
UV	Ultraviolett
v	Wellenzahl
Xyl	Xylyl

Praktikanten

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Praktikanten betreut: Stephan Koch (Synthese unsymmetrischer, thiofunktionalisierter NHC-Liganden auf 1,2,4-Triazolbasis, Organisch-Chemisches Fortgeschrittenenpraktikum, Oktober 2010), Simon Viergutz (Katalytische Aktivität eines thiofunktionalisierten NHC-Palladium-Komplexes, Organisch-Chemisches Fortgeschrittenenpraktikum, Mai 2012) und Sabrina Stadler (Katalytische Aktivität eines thiofunktionalisierten NHC-Palladium- und Nickel-Komplexes, Wahlpraktikum Homogene Katalyse, Juli 2012).

1. Abstract

N-heterocyclic carbenes (NHC) can be modified in many ways by introducing functionalities at the nitrogen atoms of the heterocyclic ring. Various donor-functionalized NHC, their transition metal complexes and their use in homogenous catalysis have been explored. Whereas nitrogen-, oxygen- or phosphorus-donors are common, NHC bearing a sulfur-functionality are relatively rare. Examples of the latter usually contain a thioether moiety instead of the more reactive free thiol group. In this work, the synthesis of 1,2,4-triazolium salts with a thiophenol substituent and their application as NHC-thiolato ligands were developed. By applying a modular synthetic route, not only the synthesis of thiol-substituted mono- and symmetric bistriazolium salts, but also of unsymmetric bistriazolium salts was achieved, in which case a thiol-substituted triazolium unit was combined with a second not further functionalized triazolium fragment. In each case, the liberation of the thiol by removal of the protecting group was the last synthetic step. When the ligand precursors were oxidized by dimethyl sulfoxide, it was found that the triazolium salts formed benzothiazoles by ring closure rather than disulfides. After deprotonation the thiol-substituted triazolium salt was coordinated as C,S-chelating ligand to different transition metals. The obtained palladium and nickel complexes were successfully employed as catalysts in cross-coupling reactions. In the case of unsymmetric bistriazolium salts, the thiol-functionalized triazolium fragment could be deprotonated with a mild base, while the other triazolium unit remained unaffected. By utilizing such a selective deprotonation of the bis(NHC) ligand, it was possible to introduce stepwise firstly palladium and then copper or gold to synthesize heterobimetallic complexes.

2. Kurzzusammenfassung

N-heterozyklische Carbene (NHC) können in vielfältiger Weise modifiziert werden, indem zusätzliche Funktionalitäten über die Stickstoffatome des heterozyklischen Rings eingeführt werden. Viele verschiedene donorfunktionalisierte NHC, ihre Übergangsmetall-Komplexe und ihre Verwendung in der homogenen Katalyse wurden bisher untersucht. Während Stickstoff-, Sauerstoff- oder Phosphordonoren häufig auftreten, sind NHC mit einer Schwefelfunktionalität relativ selten. Beispiele schwefelfunktionalisierter NHC enthalten meist eine Thioethergruppe und nur selten das reaktivere freie Thiol. In dieser Arbeit wurden die Synthese von 1,2,4-Triazoliumsalzen mit einem Thiophenolsubstituenten und deren Anwendung als NHC-Thiolato-Liganden erarbeitet. Durch eine modulare Synthesestrategie konnten neben thiolsubstituierten Mono- und symmetrischen Bistriazoliumsalzen auch unsymmetrische Bistriazoliumsalze erhalten werden, in denen eine thiolsubstituierte Triazolium-Einheit mit einer zweiten, nicht weiter funktionalisierten Triazolium-Einheit verbunden ist. Die Freisetzung des Thiols durch Abspaltung der Schutzgruppe bildete in der Syntheseroute jeweils den letzten Schritt. Bei der Oxidation der so erhaltenen Ligandenvorläufer mit Dimethylsulfoxid wurde beobachtet, dass nicht die zu erwartenden Disulfide entstehen, sondern das Triazoliumsalz unter Ringschluss zum Benzothiazol oxidiert wird. Nach Deprotonierung konnte das thiolsubstituierte Triazoliumsalz als C,S-Chelatligand an verschiedene Übergangsmetalle koordiniert werden. Die resultierenden Palladium- und Nickel-Komplexe wurden erfolgreich als Katalysatoren in Kreuzkupplungsreaktionen eingesetzt. Im Falle der unsymmetrischen Bistriazoliumsalze konnte das thioolfunktionalisierte Triazolium-Fragment mit einer milden Base deprotoniert werden, während die andere Triazolium-Einheit unter diesen Bedingungen unberührt blieb. Durch eine solche selektive Deprotonierung des Bis(NHC)-Liganden ist es gelungen, stufenweise zunächst Palladium und danach Kupfer bzw. Gold unter Bildung von heterobimetallischen Komplexen einzuführen.

3. Kenntnisstand

3.1. Chemie der 1,2,4-Triazole

3.1.1. Einleitung

Triazole sind fünfgliedrige Heterozyklen, die drei Stickstoffatome enthalten. Es gibt zwei Möglichkeiten wie diese drei Stickstoffatome im Molekül angeordnet sein können, so dass entweder ein 1,2,3-Triazol¹ oder ein 1,2,4-Triazol vorliegt. In älterer Literatur wird das Erstere auch als *v*-Triazol, das Letztere als *s*-Triazol bezeichnet. Für das 1,2,4-Triazol, genau wie für das 1,2,3-Triazol, kann man zwei N-H-Tautomere formulieren, die als 1,2,4-1*H*-Triazol und 1,2,4-4*H*-Triazol bezeichnet werden (Abbildung 1). Bei Substanzen mit Substituenten am N-Atom wird diese Nomenklatur benutzt, um den Grundkörper zu kennzeichnen, vom dem sich das Derivat ableitet.



Abbildung 1: N-H-Tautomere des 1,2,3-Triazols und des 1,2,4-Triazols.

Obwohl das 1,2,4-Triazol-Fragment bisher nicht in Naturstoffen gefunden werden konnte,² zeigen 1,2,4-Triazole hohe biologische Aktivitäten als Herbizide und Fungizide.³ 1,2,4-Triazol-derivate wie Propiconazol (Abbildung 2) werden als sehr effiziente Breitbandfungizide in der Landwirtschaft eingesetzt. Der biologische Effekt dieser Fungizide besteht in der Hemmung der Ergosterol-Biosynthese in Pilzen.⁴

Neben dem agrarwirtschaftlichen Einsatz sind 1,2,4-Triazol-derivate auch für medizinische und pharmazeutische Anwendungen interessant. Von 1,2,4-Triazolen abgeleitete Substanzen wurden auf ihre Verwendung als Antikonvulsiva,⁵ 5-Lipoxygenase-Hemmer⁶ oder Krebsmedikamente geprüft.⁷ Platin(II)-Komplexe mit 1,2,4-Triazolen als Liganden zeigen eine Antitumoraktivität vergleichbar zu Cisplatin.⁸ Außerdem gelten Ruthenium(III)-Komplexe als vielversprechende Alternative zu den bewährten platinbasierten Krebsmedikamenten.⁹ 1,2,4-Triazole werden auch auf ihre Wirkung zur akuten Behandlung von Migränekopfschmerzen erforscht, z.B. ist Rizatriptan (Abbildung 2) ein unter dem Namen Maxalt im Handel erhältliches Arzneimittel.¹⁰ Weitere käufliche Medikamente mit einem 1,2,4-Triazolmotiv sind das Schlafmittel Halcion, das

als Wirkstoff das Benzodiazepinderivat Triazolam enthält,¹¹ und der Aromatase-Inhibitor Letrozol (Handelsname Femara), der in der Behandlung von Brustkrebs eingesetzt wird.¹²

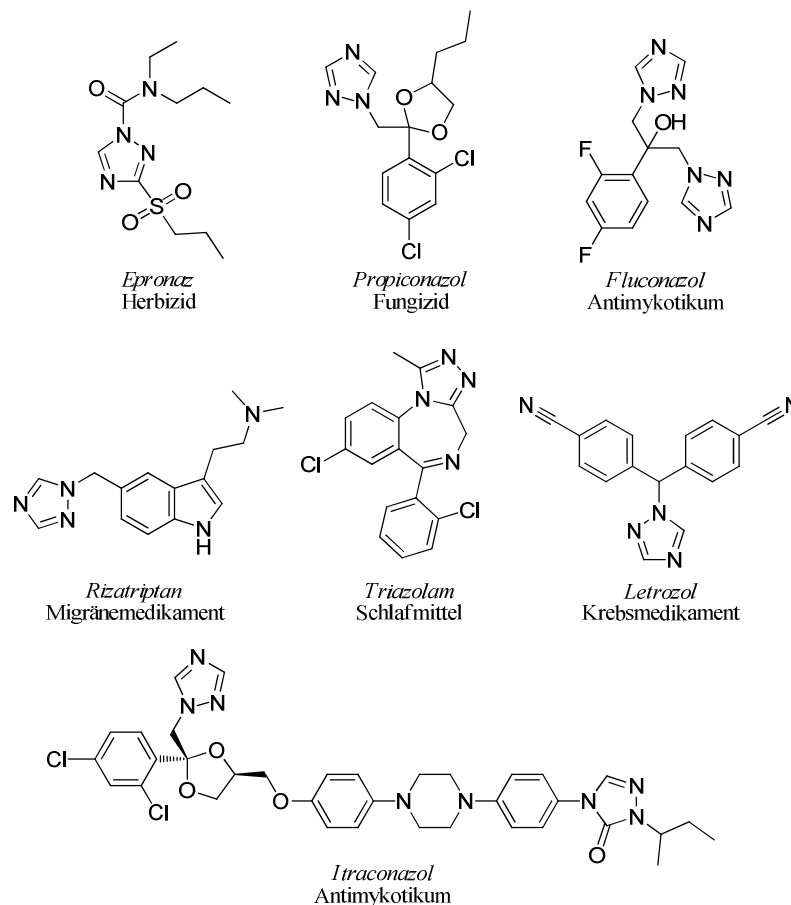


Abbildung 2: Beispiele von Pestiziden und Medikamenten, die ein 1,2,4-Triazolmotiv enthalten.

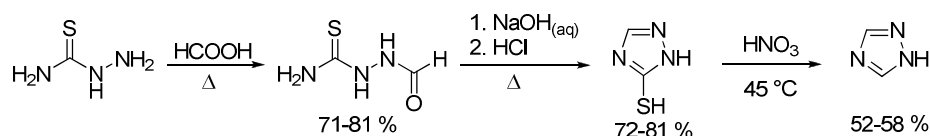
In der Koordinationschemie von Übergangsmetallen zeigen 1,2,4-Triazol-Liganden verschiedene Bindungsmodi. Sie besitzen drei Stickstoffatome in ihrem heterozyklischen Ringsystem, die als Donoren terminal, verbrückend oder chelatisierend binden können.¹³ In der Abwesenheit von Substituenten, die zusätzlich koordinieren können, zeigen 1,2,4-Triazole deshalb eine Tendenz, zweizählig als verbrückende Liganden zu koordinieren, was zur Ausbildung von oligo- und polynuklearen Strukturen führt. Diese polynuklearen multidimensionalen Anordnungen wurden als Metall-organische Gerüste (metal-organic frameworks, MOF) genutzt.¹⁴

1,2,4-Triazoliumsalze verhalten sich oft wie ionische Flüssigkeiten (ionic liquids, IL).¹⁵ Diese organischen Salze haben als umweltfreundliche Lösungsmittel stark an Bedeutung gewonnen. Sie werden für Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen genutzt, in denen die ionische Flüssigkeit *in situ* als Ligand wirken kann.¹⁶ Zudem sind diese Substanzen aufgrund ihres hohen

Stickstoffgehalts im heterozyklischen Kern energiereiche Salze, die als Sprengstoffe und Treibmittel genutzt werden können.¹⁷

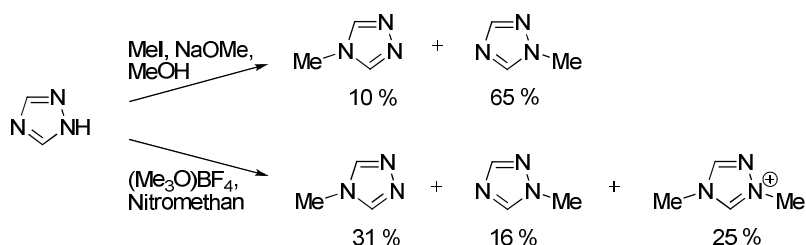
3.1.2. Synthese von 1,2,4-Triazolen

Über die Synthese von 1,2,4-Triazolen wurde zuerst im Jahre 1885 von Bladin berichtet.¹⁸ Frühe Methoden, wie die Reaktion von Formylhydrazin mit Formamid,¹⁹ ergaben 1,2,4-Triazol nur in geringen Ausbeuten.²⁰ Ainsworth und Jones konnten die Ausbeute auf 80 % erhöhen, indem sie Hydrazinhydrat mit Formamid zu *N,N'*-Diformylhydrazin umsetzten, welches dann mit einem Überschuss an Ammoniak im Autoklaven bei 200 °C zu 1,2,4-Triazol reagierte.²¹ In den folgenden Jahren wurden mehrere Methoden patentiert, um 1,2,4-Triazol aus Azinen und Formamid herzustellen.²² Ainsworth publizierte eine Methode, die von 1-Formyl-3-thiocarbazid ausgeht, welches aus Ameisensäure und Thiosemicarbazid hergestellt werden kann.²³ Das Substrat wird unter basischen Bedingungen zyklisiert, wobei 1,2,4-Triazol-3-thiol entsteht. Dieses wird durch konzentrierte Salpetersäure zu 1,2,4-Triazol oxidiert (Schema 1).



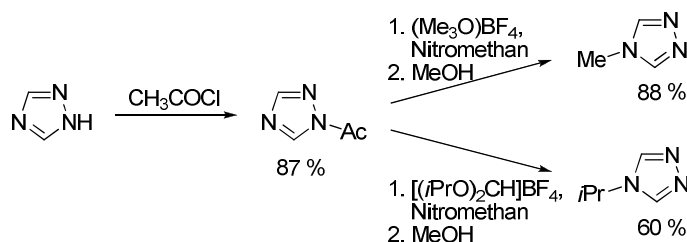
Schema 1: Darstellung von 1,2,4-Triazol aus 1-Formyl-3-thiocarbazid nach Ainsworth.

Um *N*-substituierte 1,2,4-Triazole herzustellen, wird meist das 1,2,4-Triazol alkyliert.²⁴ Da zwei *N*-H-Tautomere existieren, kann Alkylierung an beiden Positionen eintreten. Dadurch entsteht eine Mischung aus dem *N*1- und dem *N*4-alkyliertem Produkt sowie manchmal das disubstituierte Triazoliumkation (Schema 2).²⁵



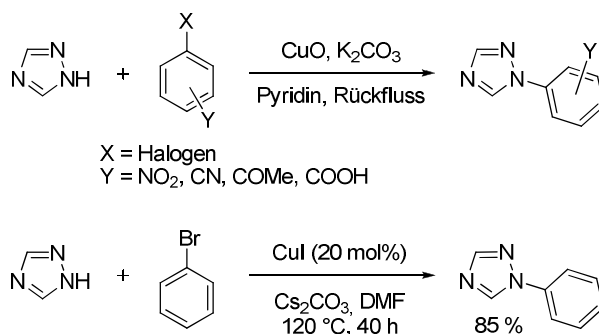
Schema 2: Alkylierung von 1,2,4-Triazol unter Bildung des *N*1- und *N*4-alkylierten Produkts sowie des *N*1,*N*4-dialkylierten Triazoliumions.

Da die N1-Alkylierung aufgrund der höheren Nukleophilie der N-N-Bindung im Vergleich mit dem N4-Stickstoff normalerweise dominiert,²⁶ werden 1-Alkyl-1,2,4-triazole meistens durch direkte Alkylierung des 1,2,4-Triazols hergestellt.^{5a, 27} Dagegen muss zur Darstellung der 4-Alkyl-1,2,4-triazole zunächst die N1-Position blockiert werden, z.B. durch Acylierung, welche selektiv in einer reversiblen Reaktion das thermodynamisch stabilere N1-acylierte Triazol liefert (Schema 3).^{25, 28} Mit starken Alkylierungsreagenzien kann nun die N4-Position alkyliert und durch anschließende Methanolyse die Acylgruppe wieder abgespalten werden.



Schema 3: Darstellung von N4-alkylierten 1,2,4-Triazolen durch vorherige selektive Blockierung der N1-Position.

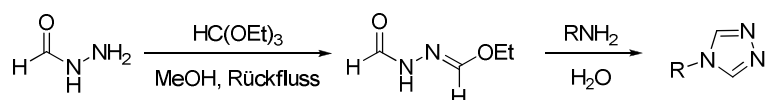
Neben der Alkylierung des 1,2,4-Triazols ist auch dessen Arylierung möglich. Unter Verwendung von Kupfer(II)oxid als Katalysator konnten Halogenbenzole unter Ullmann-Bedingungen mit 1,2,4-Triazol zu den entsprechenden 1-Aryl-1,2,4-triazolen umgesetzt werden (Schema 4).²⁹ In einer Kupfer(Diodid)-katalysierten N-Arylierung von Stickstoffheterozyklen konnte auch 1,2,4-Triazol mit Brombenzol selektiv in N1-Position gekuppelt werden.³⁰



Schema 4: Arylierung von 1,2,4-Triazol mit Halogenbenzolen unter Einwirkung von Kupfer(II)oxid bzw. Kupfer(I)-iodid als Katalysator.

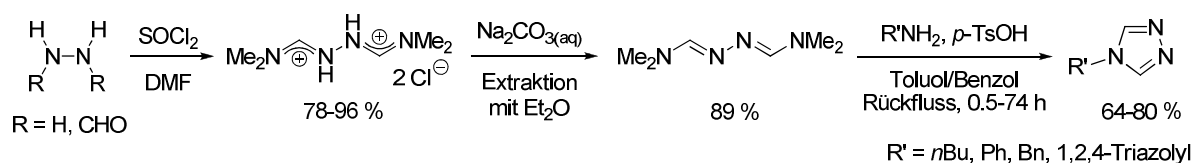
4-Arylsubstituierte 1,2,4-Triazole werden dagegen aus den entsprechenden Anilinen und *N,N'*-Diformylhydrazin bei hohen Temperaturen dargestellt,^{5a, 31} wie es von Pellizzari 1901 erstmals durchgeführt wurde.³² Eine patentierte Vorschrift von Bayer *et al.* wird routinemäßig genutzt, um 4-substituierte 1,2,4-Triazole herzustellen.^{3a} Hierbei wird *N*-Formylhydrazin mit Triethyl-

orthoformiat zu *N'*-Ethoxymethylen-*N*-formylhydrazin umgesetzt, an welches anschließend ein primäres Amin addiert wird (Schema 5). Diese Eintopfsynthese ergibt die 1,2,4-Triazole in moderaten bis guten Ausbeuten, ist jedoch oft mit einer aufwändigen Aufarbeitung verbunden.



Schema 5: Synthese von 4-substituierten 1,2,4-Triazolen nach dem Patent von Bayer *et al.*

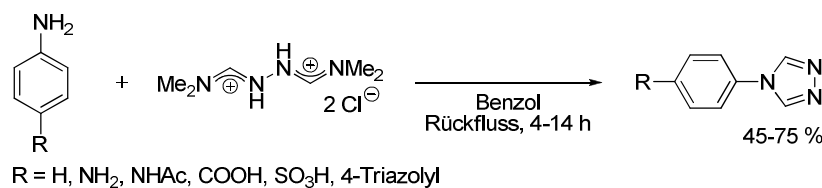
Bartlett und Humphrey entwickelten 1967 eine Methode, um 4-substituierte 1,2,4-Triazole aus *N,N*-Dimethylformamidazin und primären Aminen durch Transaminierung in Anwesenheit katalytischer Mengen an *para*-Toluolsulfonsäure herzustellen (Schema 6).³³



Schema 6: Synthese von 4-substituierten 1,2,4-Triazolen aus *N,N*-Dimethylformamidazin und primären Aminen durch Transaminierung nach Bartlett und Humphrey.

Das Dihydrochlorid des *N,N*-Dimethylformamidazins entsteht bei der Umsetzung von *N,N'*-Diformylhydrazin oder Hydrazinhydrat mit Thionylchlorid in *N,N*-Dimethylformamid, vermutlich über ein (Chlormethylen)dimethylammoniumchlorid als Intermediat.³⁴ Die Syntheseroute von Bartlett und Humphrey konnte zur Darstellung einer Vielzahl von 4-substituierten 1,2,4-Triazolen angewendet werden.^{6, 10c, 10d, 14b, 14d} Allerdings muss das *N,N*-Dimethylformamidazin zunächst durch Aufarbeitung mit Natriumcarbonatlösung und anschließender zeitaufwändiger Extraktion mit Diethylether freigesetzt werden. Eine effizientere Methode zur Darstellung der freien Base ist die Verwendung von Natriumethanolat in Ethanol.³⁵ Naik *et al.* zeigten, dass man *N,N*-Dimethylformamidazindihydrochlorid direkt einsetzen und dadurch die Umwandlung in die freie Base umgehen kann. Durch Erhitzen der primären Amine mit dem Dihydrochlorid in Benzol konnten die entsprechenden 4-substituierten 1,2,4-Triazole in moderaten bis guten Ausbeuten erhalten werden (Schema 7).³⁶ Die Verwendung von Benzol ist dabei den Autoren zufolge nötig, da es die entstehende Salzsäure azeotrop aus dem Reaktionsgemisch entfernt und somit das Gleichgewicht der Reaktion auf die Seite der Produkte verschiebt. Mit dieser Methode konnten neben Anilinen auch Heteroarylamine sowie Alkylamine wie Glycin umgesetzt werden.

Doch sterische Faktoren setzen dieser Methode Grenzen, denn es konnten nur *para*-substituierte 4-Aryltriazoole mit geringem sterischen Anspruch hergestellt werden.

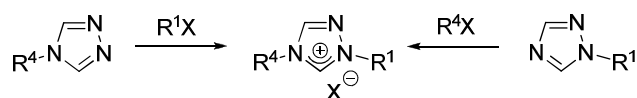


Schema 7: Synthese von 4-arylsubstituierten 1,2,4-Triazolen durch Verwendung des *N,N*-Dimethylformamidaziniumdihydrochlorids nach Naik *et al.*

Neben N-substituierten 1,2,4-Triazolen sind C-Substitutionen und Kombinationen von C- und N-Substitutionen am Triazolring möglich.³⁷ Dabei bilden 3,4,5-trisubstituierte 1,2,4-Triazole eine wichtige Klasse, denn sie zeigen verschiedene biologische Aktivitäten und können als Isostere der Amidbindung beim Design von Liganden für Rezeptoren verwendet werden, um deren pharmakokinetischen Eigenschaften zu verbessern.³⁸

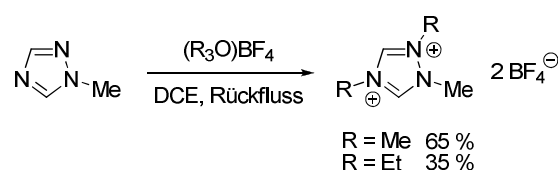
3.1.3. Synthese von 1,2,4-Triazoliumsalzen

Die einfachste Möglichkeit, quartäre Triazoliumsalze herzustellen, ist die Zugabe einer konzentrierten Lösung einer starken Säure wie Salpeter- oder Perchlorsäure zu unsubstituierten oder N-monosubstituierten 1,2,4-Triazolen. Auf diese Weise kann eine Vielzahl an Salzen erhalten werden, abhängig von der Substitution am Triazolring und dem Gegenion, das von der verwendeten Säure stammt.¹⁷ Quaternisierung von 1- oder 4-monosubstituierten Triazolen kann auch durch Reaktion mit Alkylierungsreagenzien wie Dimethylsulfat oder Methyljodid in polaren Lösungsmitteln erreicht werden, wobei regiospezifisch die 1,4-disubstituierten Triazoliumsalze gebildet werden (Schema 8).³⁹ Triazoliumsalze, die den gleichen Substituenten in 1- und 4-Position tragen, können auch direkt aus dem 1,2,4-Triazol in einer Eintopfsynthese hergestellt werden.⁴⁰



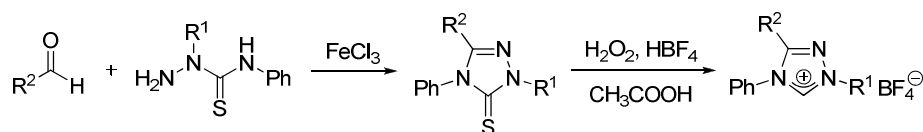
Schema 8: Allgemeine Synthese von 1,4-disubstituierten 1,2,4-Triazoliumsalzen.

Die Quaternisierung von einem Stickstoffatom des Triazolrings erzeugt eine positiv geladene Spezies, deren verbleibendes quaternisierbares Stickstoffatom deutlich weniger nukleophil ist wie zuvor. Deshalb tritt eine Diquaternisierung bei der Alkylierung mit Alkylhalogeniden normalerweise nicht oder nur in geringen Anteilen auf. Um Diquaternisierung zu erreichen, müssen die reaktiveren Trialkyloxonium- oder Dialkoxycarboniumsalze als Alkylierungsreagenzien eingesetzt werden.⁴¹ So kann 1-Methyl-1,2,4-triazol mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat zu 1,2,4-Trimethyl-1,2,4-triazoliumbistetrafluoroborat umgesetzt werden (Schema 9). Die sterische Hinderung von zwei Alkylgruppen an benachbarten Stickstoffatomen zeigt sich in der geringeren Ausbeute bei der Synthese des 1-Methyl-2,4-diethyl-1,2,4-triazoliumbistetrafluoroborats.



Schema 9: Synthese von 1,2,4-trialkylierten 1,2,4-Triazoliumsalzen durch Verwendung von Trialkyloxoniumsalzen als starke Alkylierungsreagenzien.

1,4-Diaryl-1,2,4-triazoliumsalze können nahezu quantitativ durch oxidative Desulfurierung der entsprechenden 1,2,4-Triazolin-5-thione unter Verwendung von Wasserstoffperoxid und Tetrafluoroborsäure in Essigsäure⁴² oder Salpetersäure und Perchlorsäure hergestellt werden (Schema 10).⁴³ Die 1,2,4-Triazolin-5-thione können z.B. durch die Kondensation von aromatischen Aldehyden mit 2,4-Diarylthiosemicarbaziden gefolgt von oxidativem Ringschluss erhalten werden.⁴⁴



Schema 10: Darstellung von 1,4-Diaryl-1,2,4-triazoliumsalzen durch oxidative Desulfurierung von 1,2,4-Triazolin-5-thionen.

Werden α,ω -Alkyldihalogenide als alkylierende Reagenzien verwendet, können Bistriazoliumsalze erhalten werden. Im Gegensatz zu Bisimidazoliumsalzen können hierbei Salze des Typs A oder Typs B entstehen, abhängig von der Stellung des dritten Stickstoffatoms (Abbildung 3).

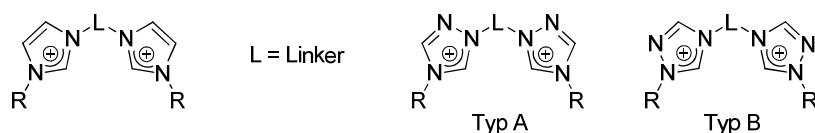
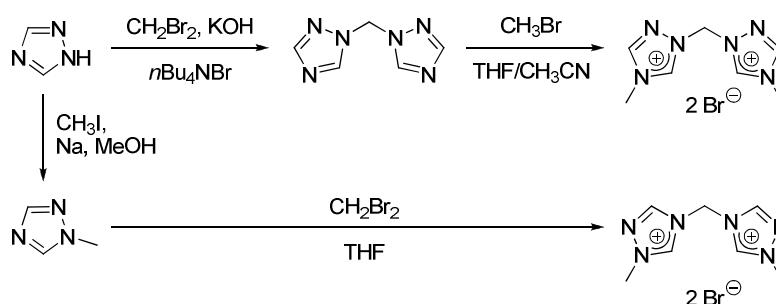


Abbildung 3: Allgemeine Darstellung eines Bisimidazoliumsalses (links) im Vergleich zu den Bistriazoliumsalsen des Typs A und B (rechts).

Ein häufig verwendetes Motiv, um die beiden Triazol-Einheiten zu verknüpfen, ist die Methylengruppe. Wird in einer Reaktionsfolge das 1,2,4-Triazol zuerst alkyliert und danach durch Reaktion mit der Linker-Einheit quaternisiert, werden Salze des Typs B erhalten, denn die erste Alkylierung findet normalerweise an der N1-Position statt. In der alternativen Reaktionsabfolge werden zunächst die beiden Triazol-Einheiten durch den Linker verknüpft und danach quaternisiert, wodurch Salze des Typs A gewonnen werden können (Schema 11).⁴⁵



Schema 11: Alternative Syntheserouten um Bistriazoliumsalsen des Typs A (oben) oder B (unten) zu erhalten.

Durch dieses modulare Vorgehen kann eine Vielzahl verschiedener Bistriazoliumsalsen hergestellt werden mit Variationsmöglichkeiten bei der Wahl des Linkers, des weiteren N-Substituenten sowie des Substitutionsmusters am Stammtriazol. In Abbildung 4 sind einige Beispiele für Bistriazoliumsalsen des Typs A (links) und B (mittig, rechts) dargestellt. Die schon erwähnte Methylengruppe ist ein häufig gewählter Linker, um Triazole in geringem Abstand zu verknüpfen. Dieser wurde z.B. mit Alkyl- oder Polyfluoralkylsubstituenten kombiniert.^{15a} Längere *n*-Alkylketten mit zwei bis vier Kohlenstoffatomen oder die verzweigte Neopentandiygruppe wurden ebenfalls zur Verknüpfung verwendet.⁴⁶ Ein etwas weitständigerer Linker ist die Xylylengruppe, die die Triazole in *ortho*-, *meta*- oder *para*-Stellung binden kann. Im Fall der Salze vom Typ A wurde auch 4-Amino-1,2,4-triazol benutzt, um die entsprechenden amino-substituierten Bistriazoliumsalsen herzustellen.⁴⁷ Dabei wird das 4-Amino-1,2,4-triazol mit üblichen Alkylierungsreagenzien trotz Anwesenheit der primären Aminogruppe hauptsächlich an der N1-Position des Heterozyklus alkyliert.^{15b, 48} Wie für die Bisimidazoliumsalsen schon bekannt

ist, sollten auch Heteroatome wie Bor,⁴⁹ Iod,⁵⁰ Phosphor⁵¹ oder Schwefel⁵² als verknüpfendes Element einsetzbar sein.

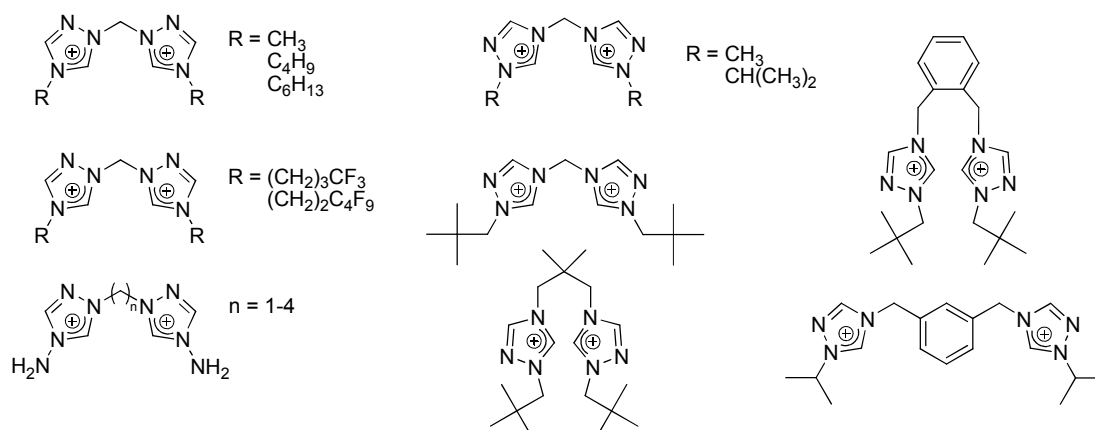
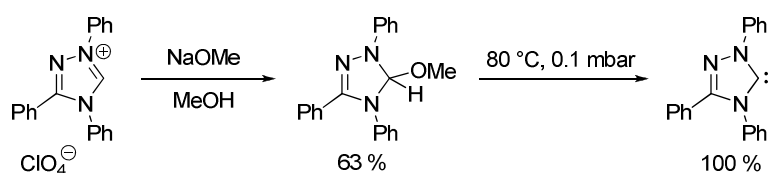


Abbildung 4: Bistriazoliumsalze des Typs A (links) und B (mittig, rechts) mit verschiedenen Linkergruppen und verschiedenen Substituenten an der zweiten N-Position.

3.1.4. Triazolylidene als NHC-Liganden

1,2,4-Triazoliumsalze können als Vorläufer für *N*-heterozyklische Carbene (NHC) verwendet werden. Das erste freie stabile Carben wurde 1991 von Arduengo *et al.* isoliert.⁵³ Vier Jahre später wurde von dem ersten stabilen Carben mit 1,2,4-Triazolyliden-Struktur berichtet.⁵⁴ Dabei handelt es sich um das bei Temperaturen bis zu 150 °C stabile 1,3,4-Triphenyl-1,2,4-triazol-5-yliden, welches aus dem entsprechenden Triazoliumperchlorat durch Reaktion mit Natriummethanolat in Methanol und anschließender α -Eliminierung von Methanol bei 80 °C unter vermindertem Druck dargestellt werden kann (Schema 12).



Schema 12: Synthese des ersten freien stabilen Carbens mit 1,2,4-Triazolyliden-Struktur nach Enders *et al.*

Seit der Entdeckung von NHC-Übergangsmetall-Komplexen durch Wanzlick⁵⁵ und Öfele⁵⁶ 1968 haben sich NHC als Liganden in der Organometallchemie und der Homogenkatalyse etabliert.⁵⁷ NHC-Liganden gelten als starke σ -Donoren mit geringer π -Akzeptor-Fähigkeit, die in ihren Eigenschaften den Trialkylphosphanen ähneln.⁵⁸ Sie bilden deshalb starke Bindungen zu den Metallzentren aus und haben nur eine geringe Tendenz zu dissoziieren. Die an der Bindung zum

Metall beteiligten Molekülorbitale des NHC-Fünfrings sind in Abbildung 5 (links) am Beispiel eines Imidazolinylidens dargestellt. Das HOMO (highest occupied molecular orbital) ist mit dem freien Elektronenpaar am Carben-Kohlenstoffatom besetzt. Der $-I$ -Effekt der benachbarten Stickstoffatome senkt die Energie des HOMO ab. Ihr $+M$ -Effekt schließt durch π -Wechselwirkung der freien N-Elektronenpaare mit dem $C(p_z)$ -Orbital die Elektronenlücke am Carben-Kohlenstoff.⁵⁹ Durch diese Stabilisierung sind viele NHC in freiem Zustand stabil.⁶⁰ Häufig werden NHC-Liganden aufgrund der starken Wechselwirkung des HOMO mit dem unbesetzten d-Orbital des Metalls als reine σ -Donoren bezeichnet (Abbildung 5, a). Von elektronenreichen späten Übergangsmetallen können NHC-Liganden jedoch auch Elektronendichte durch $d \rightarrow \pi^*$ -Wechselwirkung akzeptieren (Abbildung 5, b).⁶¹

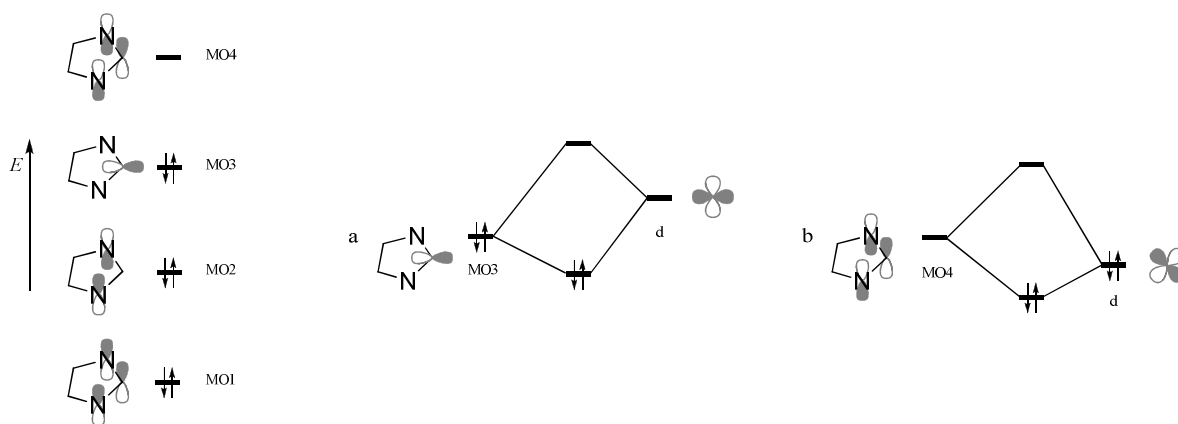
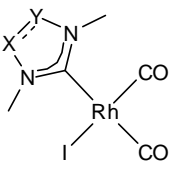


Abbildung 5: Schematische Darstellung der wichtigsten NHC-Molekülorbitale (MO), die an der NHC-Metall-Bindung beteiligt sind (links), sowie deren Wechselwirkung mit den d-Orbitalen des Metallzentrums (rechts): (a) NHC(σ) \rightarrow M(d)-Wechselwirkung, (b) M(d) \rightarrow NHC(π^*)-Wechselwirkung.⁶²

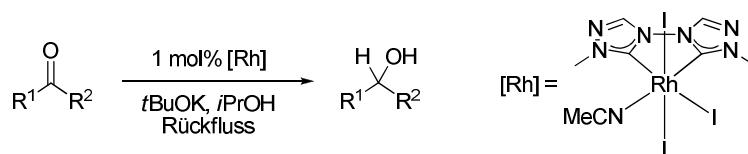
Triazolylden-Liganden besitzen ein etwas schwächeres σ -Donorvermögen als Imidazolylden- oder Imidazolinyliden-Liganden. Die σ -Donorstärke eines NHC-Liganden kann mit dem pK_S -Wert der korrespondierenden Säure, dem Azoliumsalz, korreliert werden.⁶³ Hohe pK_S -Werte, d.h. eine hohe Basizität der deprotonierten Spezies, deuten auf eine hohe Donorstärke hin. Eine einfachere und präzisere Methode ist die indirekte Messung der σ -Donorstärke mithilfe IR-spektroskopischer Untersuchungen an NHC-Carbonyl-Komplexen. Umso stärker der NHC-Ligand als σ -Donor wirkt, desto höher ist die Elektronendichte am Metallzentrum. Dies wiederum bewirkt eine stärkere π -Rückbindung zum *trans*-ständigen CO-Liganden. Die Metall-Ligand-Rückbindung schiebt Elektronendichte in das antibindende π^* -Molekülorbital der C-O-Bindung, wodurch die Bindung geschwächt und die IR-spektroskopisch messbare Frequenz der Streckschwingung kleiner wird.⁶⁴ Auf diese Weise können σ -Donorstärke und die Wellenzahl

der C-O-Streckschwingung miteinander korreliert werden, denn je stärker der σ -Donor-Charakter des NHC-Liganden, desto kleiner die Wellenzahl der C-O-Streckschwingung. Herrmann *et al.* bestimmten die σ -Donorstärke von NHC-Liganden mit verschiedenen heterozyklischen Kernen durch Vergleich der IR-spektroskopischen Daten der entsprechenden $\text{RhX}(\text{CO})_2\text{NHC}$ -Komplexe.^{46b} Um sterische oder elektronische Einflüsse sowie Effekte durch Wahl des Lösungsmittels auszuschließen, wurden identische N-Substituenten am Carben, der gleiche anionische Ligand X im Rhodium-Komplex sowie dasselbe Lösungsmittel bei den IR-spektroskopischen Messungen verwendet. Daraus ergab sich, dass Triazolylyden-Liganden ein etwas schwächeres σ -Donorvermögen als Imidazolylyden- oder Imidazolinylyden-Liganden besitzen (Tabelle 1). Zusätzliche elektronenziehende Stickstoffatome im heterozyklischen Fünfring verringern das σ -Donorvermögen. Der Tetrazolylyden-Ligand stellt den schlechtesten σ -Donor in der untersuchten Reihe dar.

Tabelle 1: Wellenzahlen der C-O-Streckschwingungen der Carbonyl-Liganden in den Komplexen $\text{RhI}(\text{CO})_2\text{NHC}$.

 X, Y = CH ₂ X, Y = CH, N	NHC	$\nu(\text{CO})$ sym. [cm ⁻¹]	$\nu(\text{CO})$ asym. [cm ⁻¹]
	1,3-Dimethylimidazolin-2-yliden	2072	1999
1,3-Dimethylimidazol-2-yliden	2073	2000	
1,4-Dimethyl-1,2,4-triazol-5-yliden	2078	2006	
1,4-Dimethyltetrazol-5-yliden	2086	2015	

Im Vergleich zu Imidazolylydenen und Imidazolinylydenen wurden nur wenige Komplexe mit Triazolylydenen als Liganden synthetisiert.^{45, 46b, 65} Crabtree *et al.* berichteten von Iridium- und Rhodium-Komplexen mit Mono- oder Bistriazolylydenen als Liganden, die in der Reduktion von Aldehyden, Ketonen oder Iminen durch Transferhydrierung von Isopropanol katalytische Aktivität zeigen (Schema 13).^{46a, 66} Der dargestellte Rhodium-Komplex enthält als Bis(NHC)-Liganden ein 1,1'-Dimethyl-4,4'-bi(1,2,4-triazol-5,5'-yliden), einen Chelatliganden, dessen NHC-Einheiten durch eine direkte N-N-Bindung verknüpft sind. Da diese Bindung sehr kurz ist, ist das aromatische π -Elektronensystem über beide Azolringe delokalisiert. Zusätzlich zu dem elektronenziehenden Effekt des dritten Stickstoffatoms im Triazolring wirkt jeder Azolring als elektronenziehender Substituent auf den anderen, wodurch dieser Bis(NHC) eine für NHC außergewöhnlich niedrige σ -Donorstärke besitzt.



Schema 13: Katalytische Reduktion von Ketonen via Wasserstoff-Transfer von Isopropanol.

Peris *et al.* benutzten den Dicarben-Liganden 1,2,4-Trimethyltriazoldiyliden dazu, homo- und heterobimetallische Komplexe zu synthetisieren. Durch stufenweise Deprotonierung konnte zunächst Iridium auf der einen Seite und danach Rhodium, Palladium oder Platin auf der anderen Seite an den Liganden gebunden werden (Abbildung 6).⁶⁷

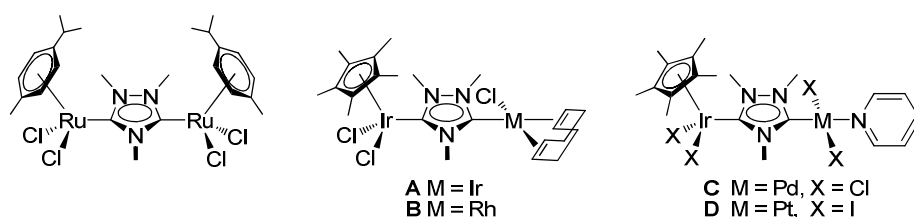
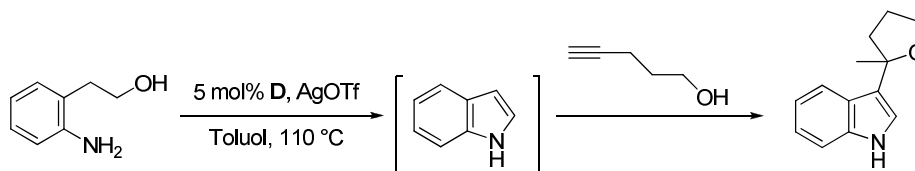


Abbildung 6: Von Peris *et al.* synthetisierte homo- und heterobimetallische Komplexe mit einem Triazoldiyliden als gemeinsamen Liganden.

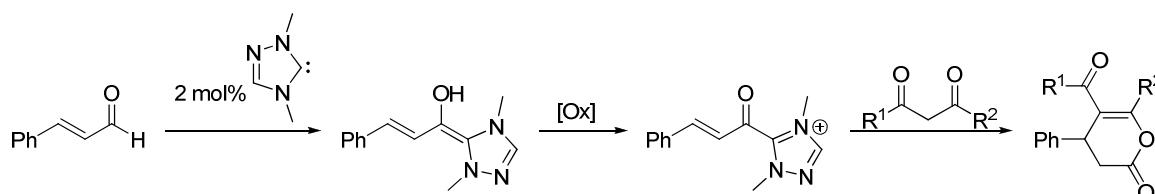
Diese Komplexe können in Tandemreaktionen eingesetzt werden, wodurch zwei Prozesse kombiniert werden, jeder durch jeweils eines der beiden Metallzentren katalysiert.⁶⁸ Der Ir-Pt-Komplex wurde z.B. als Katalysator verwendet, um funktionalisierte Indole herzustellen. Dabei wurde zunächst in einer Iridium-katalysierten Reaktion das Indol durch oxidative Zyklisierung aus einem Aminoalkohol synthetisiert, welches durch Kombination mit einer Platin-katalysierten Reaktion mit einem Alkinol an C3-Position funktionalisiert wurde (Schema 14).



Schema 14: Durch den Iridium-Platin-Komplex **D** (s. Abbildung 6) katalysierte Tandemreaktion zur Herstellung funktionalisierter Indole.

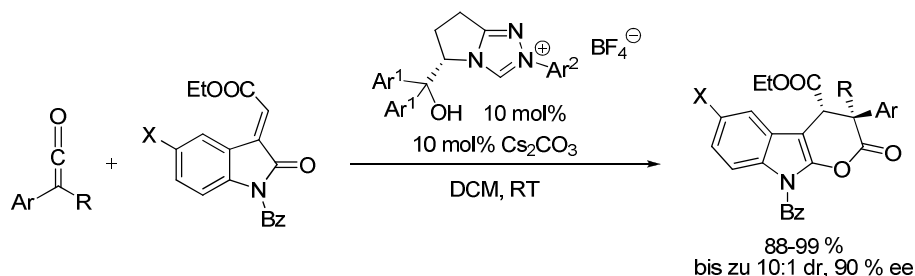
Triazolylidene selbst können als Organokatalysatoren wirken, z.B. in der NHC-katalysierten Michael-Addition an α,β -ungesättigte Aldehyde.⁶⁹ Hierbei wird der Michael-Akzeptor zunächst

durch Reaktion mit einem NHC aktiviert und umgepolt (Schema 15).⁷⁰ Das entstehende Intermediat kann nun mit milden organischen Oxidationsmitteln oxidiert und dadurch erneut umgepolt werden. Daran werden 1,3-Diketone als C-Nukleophile vinylog addiert, die im letzten Schritt mit ihrer zweiten nukleophilen Einheit intramolekular angreifen, um den NHC wieder freizusetzen. Mit 2 mol% 1,4-Dimethyl-1,2,4-triazolylden als Katalysator konnten die Dihydropyranone in guten Ausbeuten erhalten werden.



Schema 15: NHC-katalysierte Michael-Additionen an α,β -ungesättigte Aldehyde unter Redoxaktivierung.

Außerdem wurden chirale Triazolylidene als Katalysatoren in enantioselektiven Varianten von Reaktionen wie Diels-Alder-Reaktionen von Azadienen,⁷¹ in Anellierungen durch Benzoin-Oxy-Cope-Reaktion,⁷² in der Staudinger-Reaktion von Ketenen mit Iminen⁷³ oder in der Synthese von indolannellierten Dihydropyranonen eingesetzt (Schema 16).⁷⁴



Schema 16: Durch chirale Triazolylidene katalysierte enantioselektive Synthese von indolanellierten Dihydropyranonen.

3.2. Schwefelhaltige Liganden

3.2.1. Einleitung

Die aktiven Zentren von Oxidoreduktasen wie Nitrogenasen, Hydrogenasen und CO-Dehydrogenasen enthalten oft Übergangsmetalle, die von einer schwefeldominierten Koordinationssphäre umgeben sind.⁷⁵ Bei der Suche nach Metallkomplexen, die die strukturellen und funktionellen Eigenschaften dieser aktiven Zentren nachahmen, gerieten Liganden mit Schwefeldonoren in den

Fokus der Forschung. Schwefel-Liganden wie Thiolate oder Thioether können als σ -Donor-, σ -Donor- π -Akzeptor- und durch ihre freien Elektronenpaare auch als σ -Donor- π -Donor-Liganden fungieren, z.B. bei der Stabilisierung von elektronenarmen Metallzentren oder hohen Oxidationsstufen.⁷⁶ Diese Vielseitigkeit der schwefelhaltigen Liganden hebt sie von Aminen oder Phosphanen ab, die entweder als σ -Donor- oder σ -Donor- π -Akzeptor-Liganden wirken, und ermöglicht so eine elektronische Flexibilität des Metallfragments bei der Bindung weiterer Liganden. Die σ -Donorstärke von Schwefel-Liganden liegt dabei allgemein zwischen der von Aminen und der von Phosphanen ($\text{PR}_3 > \text{SR}_2 > \text{NR}_3 \gg \text{OR}_2$).⁷⁷

Es wurden vor allem chemische Modelle für die Stickstofffixierung am Eisen-Molybdän-Cofaktor des Nitrogenase-Enzyms gesucht (Abbildung 7), da der Ort und die Art der Distickstoff-Bindung am aktiven Zentrum nicht geklärt sind.⁷⁸ Es wurden verschiedene Bindungsmodelle vorgeschlagen, bei denen oft eine Bindung des Stickstoffs am peripheren Molybdänatom favorisiert wurde.⁷⁹ Aber auch eine mögliche Koordination zwischen den Eisenatomen muss berücksichtigt werden, denn es existieren zwei weitere Nitrogenasen, wobei eine statt eines Molybdänatoms ein Vanadiumatom und die andere nur Eisenatome als Metallionen enthält.⁸⁰

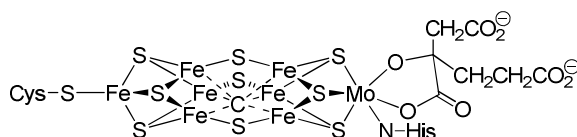
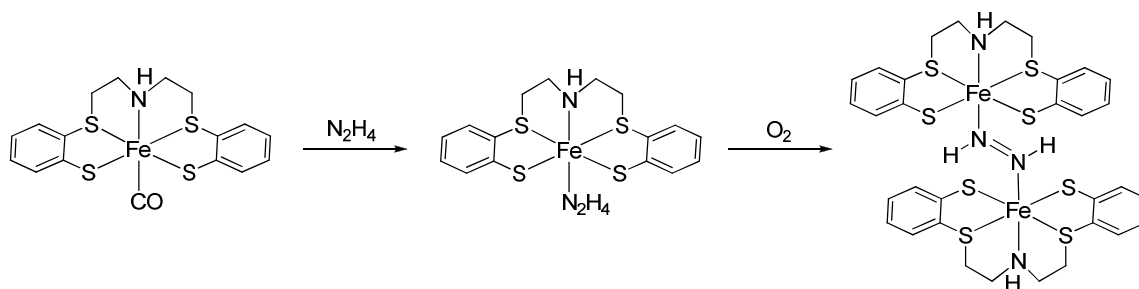


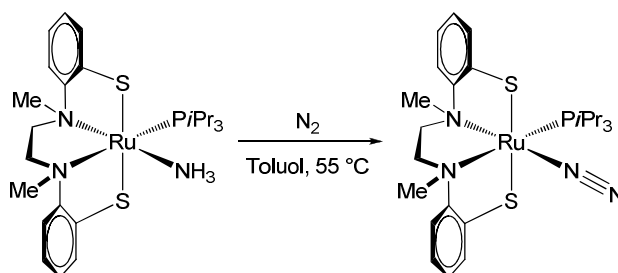
Abbildung 7: Aufbau des Eisen-Molybdän-Cofactors der Nitrogenase, an dem die Stickstofffixierung stattfindet. Kristallstrukturen der Nitrogenase zeigten, dass dieses aktive Zentrum aus einem Cluster aus einem Molybdänatom, sieben Eisenatomen, einem zentralen leichten Atom, neun Sulfiden und einem Homocitrat besteht.⁸¹ Das leichte Atom in der Mitte des Clusters wurde mittels Röntgenemissionsspektroskopie als voll ionisiertes Kohlenstoffatom identifiziert.⁸² Der Cofactor ist über zwei Aminosäureseitenketten an das Protein gebunden.

Um die Stickstoffaktivierung an chemischen Modellen nachzuvollziehen, wurden elektronenreiche multidentate Liganden mit Amin-, Thioether- und Thiolatodonoren und deren Übergangsmetall-Komplexe synthetisiert. Sellmann *et al.* synthetisierten u.a. einen Eisen-Komplex mit einem fünfbindigen NHS_4 -Chelatliganden, der neben Kohlenmonoxid, Ammoniak und Hydrazin auch Diazen bindet, welches als erstes Schlüsselintermediat bei der Distickstoff-Reduktion gilt (Schema 17).⁸³ Dieser $[\mu\text{-N}_2\text{H}_2[\text{Fe}(\text{NHS}_4)]_2]$ -Komplex ist der erste Diazen-Komplex, in dem Diazen an ein Metall-Schwefel-Fragment gebunden ist, das keine abiologischen Metalle oder Liganden wie Phosphane beinhaltet. Ein Distickstoffmolekül konnte jedoch nicht gebunden werden.



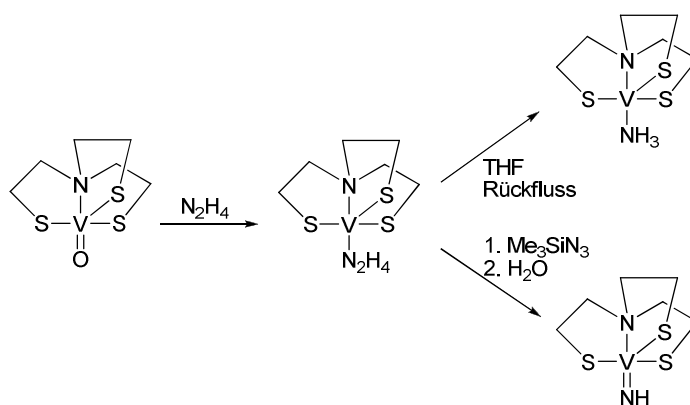
Schema 17: Synthese eines Eisen-Komplexes mit zwischen zwei $[\text{Fe}(\text{NHS}_4)]_2$ -Fragmenten gebundenem Diazen.

Monomere Ruthenium-Komplexe mit einem vierbindigen $\text{N}_2\text{Me}_2\text{S}_2$ -Chelatliganden sowie einem zusätzlichen Phosphan-Liganden konnten auch Distickstoff binden (Schema 18).⁸⁴ Der Distickstoff-Ruthenium-Komplex konnte aus dem Acetonitril- oder in besseren Ausbeuten aus dem Ammoniak-Komplex hergestellt werden. Neben den NH_3 - und N_2 -Komplexen konnte auch der N_2H_4 -Komplex synthetisiert werden, der jedoch zum NH_3 -Komplex und zum dinuklearen N_2H_2 -Komplex disproportionierte.



Schema 18: Synthese des Distickstoff-Ruthenium-Komplexes durch Substitution des Ammoniak-Liganden.

Sobota *et al.* synthetisierten verschiedene Vanadium-Komplexe mit Aryloxo- und Thiolato-Liganden als chemische Modelle für die aktiven Zentren von vanadiumhaltigen Nitrogenasen. Der $\text{V}(\text{V})$ -Oxo-Komplex mit einem NS_3 -Liganden diente als Vorläuferkomplex, um mehrere Derivate zu synthetisieren, in denen der Oxo-Ligand durch Stickstoff-Liganden ersetzt wurde, die Intermediate bei der Stickstofffixierung darstellen. So konnten u.a. die Komplexe der allgemeinen Formel $[\text{V}(\text{NS}_3)\text{X}]$ mit $\text{X} = \text{N}_2\text{H}_4$, NH_3 und NH dargestellt werden (Schema 19).



Schema 19: Synthese von $V(NS_3)$ -Komplexen mit Hydrazin, Ammoniak oder Imin als weiteren Liganden.

3.2.2. Schwefelhaltige Liganden in der Katalyse

Im Vergleich zu Liganden mit Phosphor, Stickstoff oder Sauerstoff als Donoratomen wurden schwefelhaltige Liganden verhältnismäßig wenig untersucht. Eine mögliche Erklärung ist, dass Schwefel den Ruf hat, Übergangsmetall-Katalysatoren zu vergiften. Dabei ist Schwefel durchaus als Ligand für Übergangsmetalle in der Homogenkatalyse interessant.⁸⁵ Schwefel kann in unterschiedlichen Oxidationsstufen vorliegen und so mehrere funktionelle Gruppen wie Thiole, Thioether, Disulfide, Sulfone, Sulfoxide, Thioamide, Thiocarbonyle oder Thiocarbamide bilden. Thioether sind neben Sulfoxiden die am meisten verwendeten schwefelhaltigen Liganden in der Katalyse.⁸⁶ Thioether besitzen im Gegensatz zu Aminen und Phosphanen nur zwei Substituenten, wodurch sich eine weniger sterisch gehinderte Koordinationssphäre ergeben kann. Schwefel-donoren werden auch oft mit anderen Donoratomen wie Stickstoff oder Phosphor kombiniert.

Chirale Phosphan-Liganden wie BINAP oder PHOX dienten als Vorbild zur Synthese von chiralen schwefelhaltigen Liganden (Abbildung 8). Williams *et al.* stellten thioethersubstituierte Oxazoline her.⁸⁷ Die enantiomerenreinen Verbindungen wurden aus den thiosubstituierten Nitrilen und den leicht zugänglichen enantiomerenreinen Aminoalkoholen dargestellt. Sie konnten erfolgreich als N,S-Liganden in der asymmetrischen Palladium-katalysierten allylischen Substitution eingesetzt werden. Chirale Liganden mit zwei Schwefeldonoren wurden in Anlehnung an DIOP und Deguphos synthetisiert.⁸⁸ Die kationischen Iridium(I)-Komplexe dieser Dithioether-Liganden $[Ir(cod)S-S]BF_4$ wurden erfolgreich als Katalysatorvorläufer in der asymmetrischen Hydrierung von prochiralen Acrylsäuren bei Raumtemperatur unter einem H_2 -Druck von 1 bar eingesetzt.

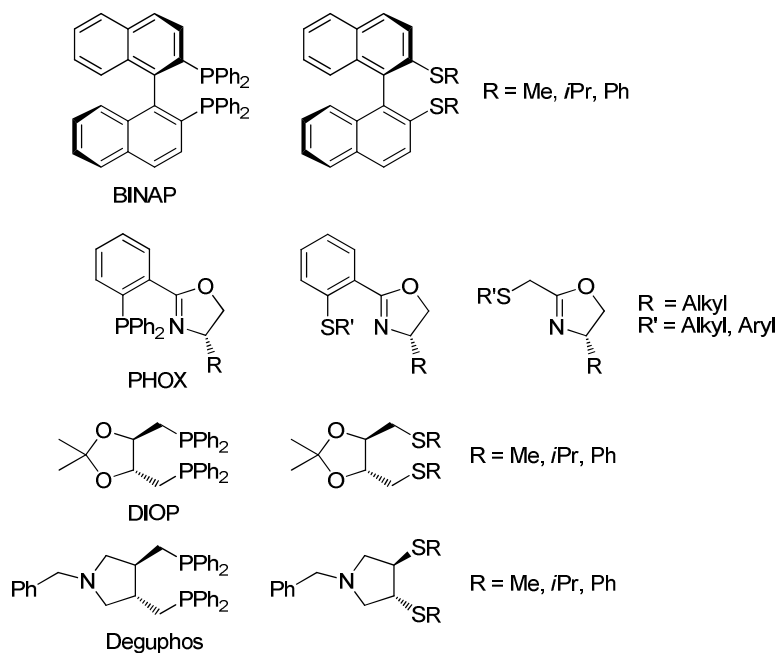


Abbildung 8: In Anlehnung an bekannte chirale Phosphan-Liganden synthetisierte Thioether-Liganden.

Die Carbonylierung von Methanol ist von großem industriellem Interesse. Ein Großteil der produzierten Essigsäure wird nach dem Monsanto-Verfahren hergestellt, bei dem mit *cis*- $[\text{RhI}_2(\text{CO})_2]^-$ und Methyljodid als Katalysatoren bei 180°C und einem Druck von ca. 30 bar Kohlenmonoxid mit Methanol umgesetzt wird.⁸⁹ Daneben existiert der Cativa-Prozess, bei dem ein Iridium-Katalysator verwendet wird.⁹⁰ Bei weiteren Forschungen auf diesem Gebiet wurden Rhodium-Katalysatoren mit P,S-Liganden entwickelt, die mit Methyljodid als Cokatalysator bei industriell anwendbaren Bedingungen von 70 bar und 185°C bessere Aktivitäten in der Carbonylierung von Methanol zeigten als der Monsanto-Katalysator (Abbildung 9).⁹¹ Bei den Phosphor-Schwefel-Liganden handelt es sich dabei um ein Phosphan-Phosphansulfid oder einen Phosphan-Thioether bzw. ein Phosphan-Thiolat.

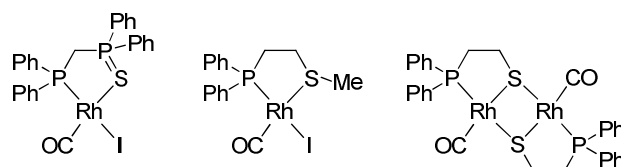


Abbildung 9: Rhodium-Katalysatoren mit bidentaten P,S-Liganden für die Carbonylierung von Methanol.

Auch Thiolate können demnach als Liganden verwendet werden, wobei diese dazu neigen, dinukleare Schwefel-verbrückte Komplexe zu bilden. Dinukleare Rhodium-Komplexe mit

Thiolat-Brücken sind aktive Katalysatoren in der Hydrierung von verschiedenen ungesättigten Substraten (Abbildung 10).⁹² Komplexe wie $[\text{Rh}_2(\mu\text{-Cl})(\mu\text{-SR}^*)(\text{CO})_2(\text{P}(t\text{Bu})_3)_2]$ wurden zur asymmetrischen Hydrierung von prochiralen Substraten verwendet, wobei die chirale Induktion durch die Einführung eines chiralen Rests am Schwefelatom der Thiolat-Brücke oder eines chiralen Phosphan-Liganden erreicht werden konnte.⁹³

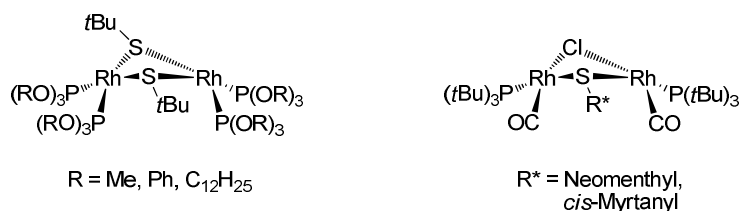


Abbildung 10: Dinukleare Rhodium-Komplexe mit verbrückenden Thiolato-Liganden.

3.2.3. Schwefelfunktionalisierte NHC-Liganden

N-Heterozyklische Carbene können einfach modifiziert werden, indem weitere funktionelle Gruppen an die Stickstoffatome gebunden werden, die ihrerseits als Donoren an Metallzentren koordinieren können. Während NHC-Liganden mit zusätzlichen Stickstoff-, Sauerstoff- oder Phosphordonoren relativ verbreitet sind,⁹⁴ bleiben solche mit Schwefeldonoren bis jetzt eher unerforscht. Da das Schwefelatom die Oxidationsstufen $-II$ bis $+VI$ besitzen kann, existieren NHC-Liganden mit unterschiedlichen schwefelfunktionalisierten Gruppen, die hauptsächlich in NHC-Thioether, NHC-Thiolat, NHC-Sulfoxid, NHC-Sulfonat und NHC-Thiophen kategorisiert werden können (Abbildung 11).

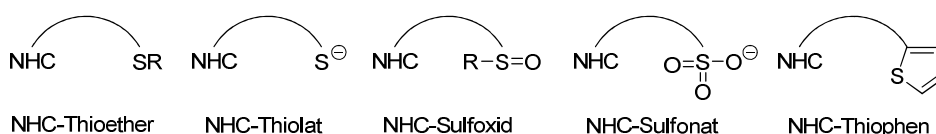


Abbildung 11: NHC-Liganden mit verschiedenen schwefelhaltigen funktionellen Gruppen.

Dadurch ergibt sich eine vielfältige Koordinationschemie schwefelhaltiger NHC-Liganden, wobei thioetherfunktionalisierte NHC dominieren.⁹⁵ Die in Abbildung 12 gezeigten NHC-Liganden mit Thioethersubstituent(en) können als C,S-, S,C,S- bzw. C,S,C-Chelatliganden an ein Metallzentrum binden.⁹⁶ Palladium-Komplexe dieser Liganden wurden erfolgreich in Kreuzkupplungsreaktionen eingesetzt.

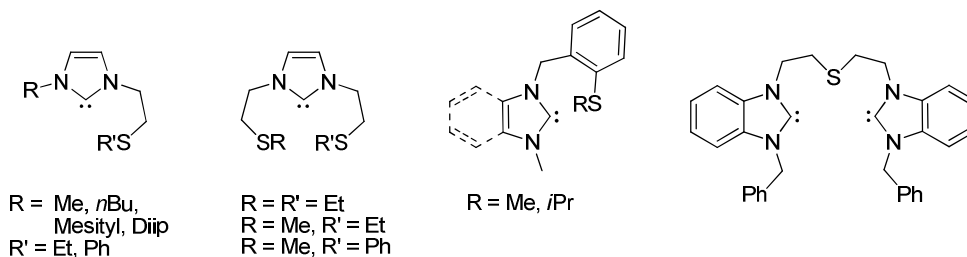


Abbildung 12: Beispiele für C,S-, S,C,S- bzw. C,S,C-Liganden mit Thioethern als schwefelhaltige funktionelle Gruppe.

Fernández und Lassaletta haben verschiedene chirale NHC-Liganden mit Thioetherseitenkette dargestellt (Abbildung 13).^{65b, 97} Die erhaltenen Palladium- und Rhodium-Komplexe zeigen katalytische Aktivität in der enantioselektiven allylischen Substitution oder der enantioselektiven Hydrosilylierung von Ketonen.

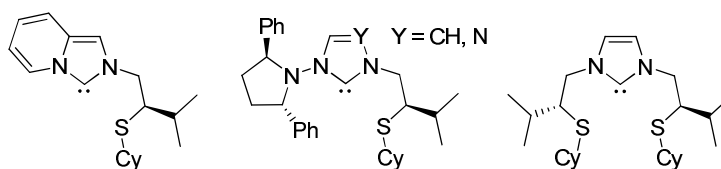
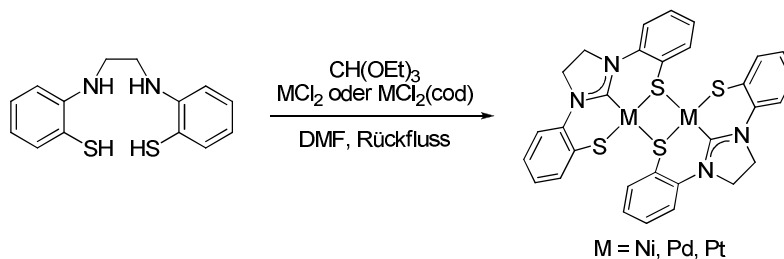


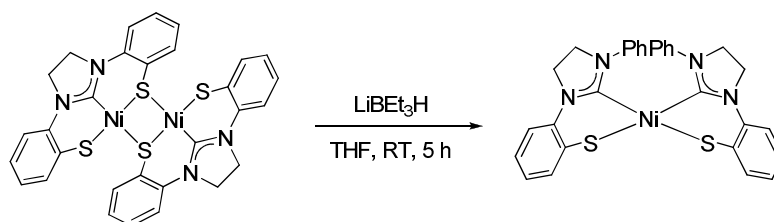
Abbildung 13: Chirale NHC-Liganden mit Thioethergruppe nach Fernández und Lassaletta.

Sellmann *et al.* synthetisierten einen Imidazolinyliiden-Dithiolato-Liganden aus Ethandiamindithiol und Triethylorthoformiat, der *in situ* mit einem Metallsalz umgesetzt wurde, so dass direkt die dinuklearen Nickel(II)-, Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexe erhalten wurden (Schema 20).⁹⁸ Die dinuklearen Komplexe können durch die Zugabe von Hilfsliganden wie Pyridin oder eines Phosphans in die mononuklearen Verbindungen gespalten werden.



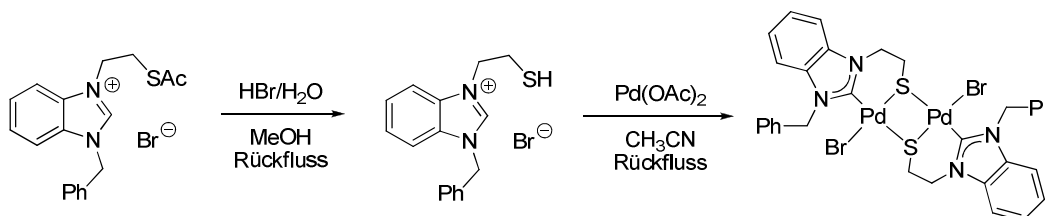
Schema 20: Synthese von dinuklearen NHC-Dithiolato-Metallkomplexen nach Sellmann *et al.*

Der Nickel-Komplex konnte durch Reaktion mit C- und S-Liganden wie Cyanid, Methyl oder einem Thiolat in die entsprechenden Monomere umgesetzt werden. Der Versuch durch Reaktion mit LiBEt_3H den Hydrid-Komplex zu erhalten, resultierte in partieller Desulfurierung des Liganden unter Bildung eines *cis*-Bis(NHC-thiolato)nickel(II)-Komplexes (Schema 21). Des Weiteren konnte ein monomerer (NHC-dithiolato)nickel(II)-Komplex hergestellt werden, der in *trans*-Position zum NHC ein 1,3-Diphenylimidazolinylden als weiteren Liganden trägt. Der Ligand selbst konnte weder als Imidazoliumsalz oder freies Carben synthetisiert noch vom Metall abgespalten werden.



Schema 21: Herstellung eines *cis*-Bis(NHC-thiolato)nickel(II)-Komplexes durch partielle Desulfurierung des Liganden.

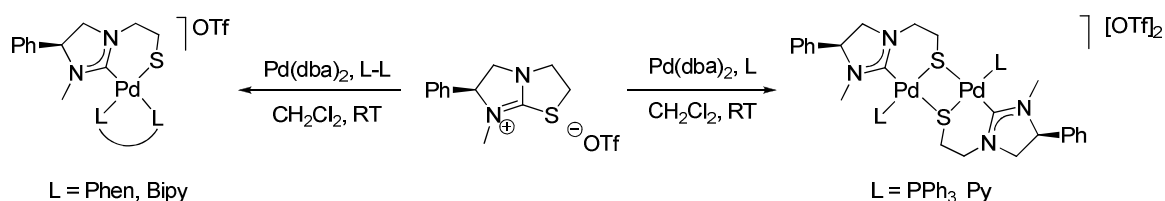
Ein seltenes Beispiel eines freien Thiols in einem NHC-Vorläufersalz wurde von Huynh *et al.* berichtet, die ein thiofunktionalisiertes Benzimidazoliumsalz durch Spaltung eines Thioesters mit wässriger Bromwasserstoff-Lösung synthetisiert haben (Schema 22).⁹⁹ Der Ligand konnte an Palladium koordiniert und die Thiolat-verbrückten, dimeren Komplexe erhalten werden. Diese Komplexe wurden als Katalysatoren in der Suzuki-Miyaura-Kupplung von Brombenzolen eingesetzt. Die Katalysatoren stoßen bei der Kupplung von Chlorbenzolen jedoch an ihre Grenzen. Die beste Ausbeute von 41 % wurde bei der Umsetzung mit dem aktivierten Arylchlorid 4-Chlorbenzaldehyd bei einer Katalysatorladung von 0.1 mol% in Anwesenheit von Tetrabutylammoniumbromid erreicht.



Schema 22: Synthese eines thiofunktionalisierten Benzimidazoliumsalzes und des dimeren (NHC-thiolato)-palladium(II)-Komplexes.

Ähnliche Thiolat-verbrückte dimere Palladium(II)-Komplexe wurden von derselben Gruppe durch Reaktion eines thioesterfunktionalisierten Imidazoliumsalzes mit Palladium(II)acetat erhalten. Der Thiolatodonor entstand dabei durch *in situ* Hydrolyse des Methylthioesters durch die bei der Deprotonierung des Imidazoliumsalzes freiwerdende Essigsäure.¹⁰⁰

Cabeza *et al.* wählten einen anderen Ansatz um NHC-Thiolato-Komplexe herzustellen. Sie addierten den chiralen Ligandenvorläufer Methyllevamisoliumtriflat oxidativ an Pd(dba)₂ und erhielten so die dinuklearen Thiolat-verbrückten Palladium(II)-Komplexe (Schema 23).¹⁰¹ Durch Zugabe von Chelatliganden wie 1,10-Phenanthrolin oder 2,2'-Bipyridin konnten die monomeren Palladium-Komplexe erhalten werden.

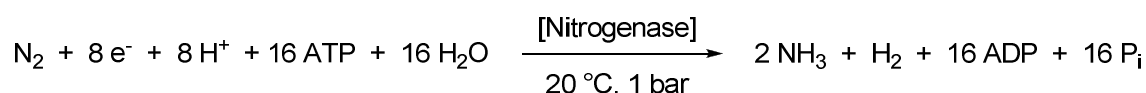


Schema 23: Synthese von (NHC-thiolato)palladium(II)-Komplexen durch oxidative Addition von Methyllevamisoliumtriflat an Pd(0).

3.3. Distickstoffaktivierung

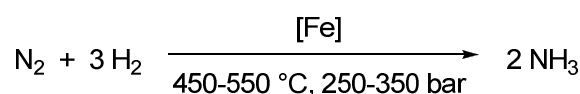
3.3.1. Einleitung

Stickstoff in seiner molekularen Form N₂ macht 78 Vol% der Erdatmosphäre aus. Die N-N-Dreifachbindung ist kinetisch und thermodynamisch sehr stabil (Bindungsdissoziationsenthalpie 942 kJ/mol), und Distickstoff gilt deshalb als chemisch inert. Für Pflanzen ist nur ein sehr geringer Teil des Stickstoffs in Form von anorganischen Salzen wie Ammonium oder Nitrat bioverfügbar. Einige Bakterienarten, wie z.B. Knöllchenbakterien, Cyanobakterien oder Proteobakterien, besitzen Nitrogenase-Enzyme, die in der Lage sind, molekularen Stickstoff zu reduzieren und dadurch in eine biologische verfügbare Form umzuwandeln (Schema 24).¹⁰²



Schema 24: Biologische Stickstofffixierung mit Hilfe des Nitrogenase-Enzyms.

Das Wachstum und der Ertrag von kultivierten Nutzpflanzen kann erheblich gesteigert werden, indem man dem Boden Ammonium- oder Nitratsalze durch Düngung zuführt. Ammoniak dient als Grundbaustein für die Synthese von Stickstoffdüngern, aber auch für die Synthese von Sprengstoffen und vieler organischer Verbindungen. Industriell wird Ammoniak durch das Haber-Bosch-Verfahren hergestellt, bei dem ein Gasgemisch aus Stickstoff und Wasserstoff im Mengenverhältnis 1:3 bei Temperaturen von 450-550 °C und Drücken von 250-350 bar an einem heterogenen Katalysator in einer exothermen Reaktion zu Ammoniak umgesetzt wird (Schema 25).¹⁰³ Dabei wird ein Eisenoxid-Mischkatalysator aus Fe₃O₄, K₂O, CaO, Al₂O₃ und SiO₂ eingesetzt. Die eigentlich aktive Katalysator-Spezies α -Ferrit entsteht durch Reduktion des Eisenoxids mit Wasserstoff.¹⁰⁴



Schema 25: Ammoniaksynthese nach dem Haber-Bosch-Verfahren.

Jährlich werden ungefähr 13×10^7 Tonnen Ammoniak durch den Haber-Bosch-Prozess hergestellt.¹⁰⁵ Dabei ist dieser Prozess sehr energieintensiv und trägt mit ungefähr 1.5 % zum Weltenergieverbrauch bei. Deshalb wird intensiv nach alternativen anthropogenen Prozessen, die unter milderer Bedingungen ablaufen, geforscht.

3.3.2. Distickstoff-Komplexe

Allen und Senoff synthetisierten 1965 den ersten Komplex, in dem Distickstoff als Ligand gebunden ist. Dabei setzten sie RuCl₃·3H₂O mit Hydrazinhydrat um und erhielten statt dem intendierten [Ru(NH₃)₆]²⁺ den Komplex [Ru(NH₃)₅(N₂)]²⁺.¹⁰⁶

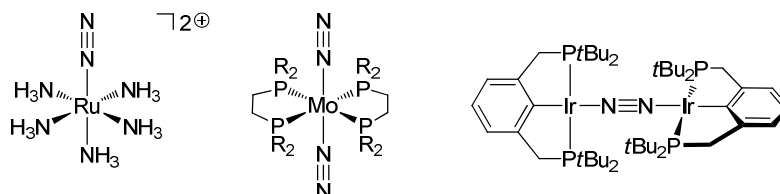


Abbildung 14: Beispiele für Komplexe mit endständig gebundenem Distickstoff als Liganden.

Seither ist eine Vielzahl von Distickstoff-Komplexen synthetisiert worden, die Distickstoff meist als endständig gebundenen Liganden tragen (Abbildung 14).¹⁰⁷ Es wurde dabei von Komplexen mit mehr als einem Distickstoff-Liganden berichtet.¹⁰⁸ Distickstoff kann auch als zweifach endständiger Ligand zwei Metallzentren miteinander verbrücken.¹⁰⁹ Neben der endständigen Koordination ist eine seitständige Bindung des Distickstoffmoleküls möglich, meist zwischen zwei Metallzentren (Abbildung 15).¹¹⁰ Aber auch einkernige Komplexe mit seitständig gebundenem Distickstoff wurden beobachtet.¹¹¹

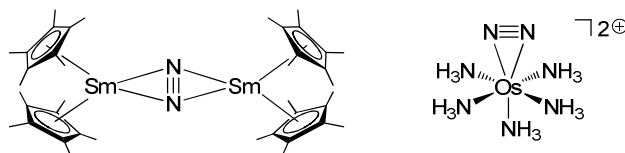


Abbildung 15: Beispiele für Komplexe mit seitständig gebundenem Distickstoff als Liganden.

Bei einem endständig gebundenen Distickstoffmolekül resultiert die Bindung aus einer σ -Hinbindung vom Distickstoff zum Metall und einer π -Rückbindung vom Metall in die π^* -Orbitale des Distickstoffmoleküls (Abbildung 16).¹¹² Wie im Falle der Carbonyl-Komplexe führt eine starke Rückbindung zu einer Schwächung der Bindung im Distickstoffmolekül und somit zu einer Verlängerung der N-N-Bindung. In den meisten Distickstoff-Komplexen ist die Bindungslänge der N-N-Bindung kaum länger als im freien Distickstoffmolekül, deshalb wird die Rückbindung als schwach betrachtet. Das gebundene Distickstoffmolekül geht meist keine Reaktionen ein und wird deshalb als wenig aktiviert beschrieben.

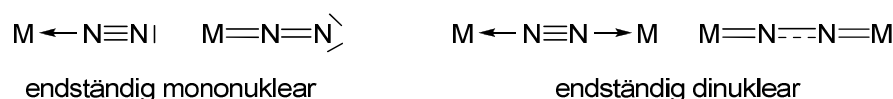


Abbildung 16: Resonanzstrukturen für die σ -Hinbindung von Distickstoff zum Metall und π -Rückbindung vom Metall in die π^* -Orbitale des Distickstoffmoleküls.

Eine starke Aktivierung der N-N-Bindung benötigt ein stark reduzierend wirkendes Metallfragment und wird meist in Komplexen von frühen Übergangsmetallen beobachtet. Der Distickstoff-Ligand wird formal als $(\text{N}_2)^{2-}$ oder $(\text{N}_2)^{4-}$ beschrieben und die formale Oxidationszahl des Metallzentrums entsprechend erhöht. Frühe Übergangsmetalle sind gemäß dem HSAB-Prinzip harte Metalle, die bevorzugt starke Mehrfachbindungen zu Liganden mit harten Donor-Atomen wie Stickstoff ausbilden. Bei einer starken Aktivierung ist die Bindungsordnung im

Distickstoffmolekül herabgesetzt und die Bindungslänge verlängert. Die meisten dieser Komplexe liegen als dinukleare Spezies vor,¹¹³ denn normalerweise hat ein Metallzentrum nur zwei Elektronen zur Verfügung, um eine Rückbindung zum Distickstoff-Liganden auszubilden. Dadurch bleibt eines der π^* -Orbitale unbesetzt und kann mit einem weiteren Metallfragment wechselwirken. Im dinuklearen Niob-Komplex $[(\text{Cy}_2\text{N})_3\text{Nb}]_2(\text{N}_2)$ ist der Distickstoff-Ligand endständig zwischen den beiden Metallzentren gebunden (Abbildung 17).¹¹⁴ Die N-N-Bindung ist mit 1.34 Å im Vergleich zum freien Distickstoffmolekül (1.098 Å) deutlich verlängert. Der formale $(\text{N}_2)^{4-}$ -Ligand ist fest gebunden und wird nicht durch Lösungsmittelmoleküle verdrängt. Im dinuklearen Zirkonium-Komplex mit einem P,N,P-Pincer-Ligand ist der Distickstoff-Ligand seitständig zwischen den Zr-Zentren koordiniert.¹¹⁵ Auch hier ist Distickstoff stark gebunden und die Bindungslänge ist mit 1.55 Å sogar länger als in Hydrazin (1.46 Å). Das gemischt-valente Ti(I)/Ti(II)-System enthält zwei seitständig gebundene Distickstoff-Liganden.¹¹⁶ Obwohl nur fünf Elektronen für die Rückbindung zu den beiden Distickstoffmolekülen zur Verfügung stehen, sind sie fest gebunden und die N-N-Bindung ist mit 1.38 Å deutlich gedehnt.

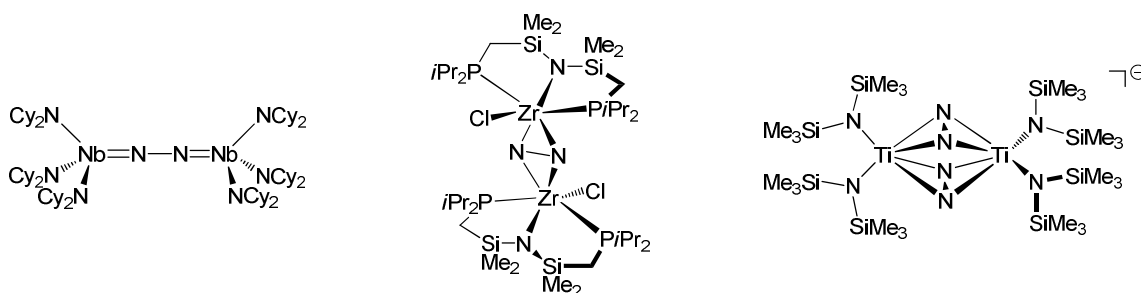
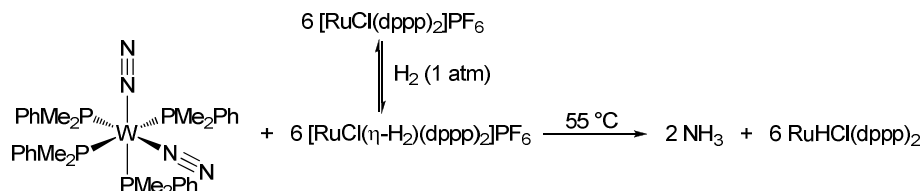


Abbildung 17: Frühe Übergangsmetall-Komplexe mit zwischen zwei Metallzentren fest gebundenem Distickstoff.

3.3.3. Reaktionen von Distickstoff-Komplexen

In einem endständig koordinierten Distickstoff-Liganden ist die Bindung in Abhängigkeit von der Stärke der Rückbindung zu einem gewissen Grad polarisiert (s. Abbildung 16). Das terminale Stickstoffatom trägt formal eine negative Ladung und sollte daher für den Angriff eines Elektrophils zugänglich sein. Führt die π -Rückbindung zu einer besonders starken Aktivierung, liegt der Ligand formal als $(\text{N}_2)^{2-}$ oder $(\text{N}_2)^{4-}$ vor und ist daher anfälliger für einen elektrophilen Angriff. Durch Protonierung von Distickstoff-Komplexen können NH_3 , N_2H_4 oder freies N_2 entstehen, so z.B. bei der Protonierung von Komplexen des Typs $\text{M}(\text{N}_2)_2(\text{PR}_3)_4$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$).^{107b} Als Protonenquelle zur Protonierung eines Wolfram-Distickstoff-Komplexes konnte ein kationischer Ruthenium-Wasserstoff-Komplex eingesetzt werden (Schema 26).¹¹⁷ Dieser bildete

sich *in situ* unter einem H_2 -Druck von 1 atm aus $[RuCl(dppp)_2]PF_6$. In der Reaktion mit dem Wolfram-Komplex wurde in einer stöchiometrischen Reaktion Ammoniak gebildet. Es wurde nur ein Proton vom Ruthenium-Komplex übertragen, das entstehende Hydrid verblieb am Ruthenium.



Schema 26: Stöchiometrische Produktion von Ammoniak durch Protonierung eines Wolfram-Distickstoff-Komplexes.

Schrock *et al.* gelang die katalytische Bildung von Ammoniak aus Distickstoff durch dessen Aktivierung in einem Distickstoff-Übergangsmetall-Komplex.¹¹⁸ Dazu synthetisierte die Gruppe einen mononuklearen Distickstoff-Molybdän-Komplex mit einem sterisch sehr anspruchsvollen Triamidoamin-Liganden (Abbildung 18, links). Dieser Ligand sollte die Bildung eines relativ stabilen und unreaktiven, durch Distickstoff verbrückten dimeren Komplexes verhindern.

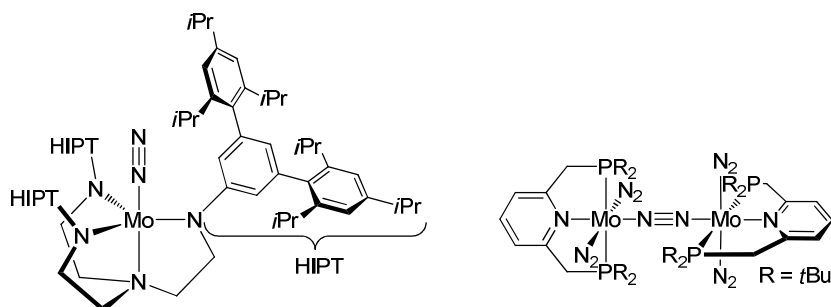


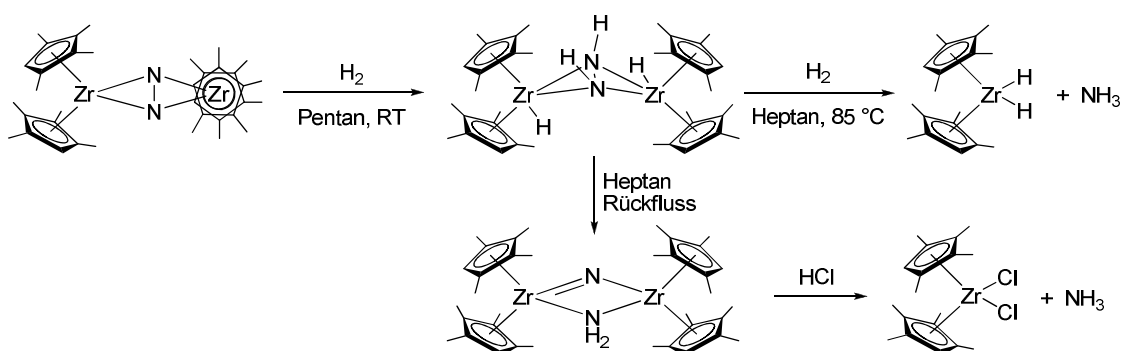
Abbildung 18: Links: Distickstoff-Molybdän-Komplex mit sterisch anspruchsvollem Triamidoamin-Liganden nach Schrock *et al.* Rechts: Dinuklearer Distickstoff-Molybdän-Komplex mit P,N,P-Pincer-Liganden nach Nishibayashi *et al.*

Neben dem Distickstoff-Komplex gelang es auch, verschiedene Intermediate einer hypothetischen Reduktion von N_2 zu NH_3 an diesem Molybdän-Komplex darzustellen.¹¹⁹ In den beschriebenen Komplexen $Mo(N_2)$, $Mo-N=N-H$, $Mo=N-NH_2$, $Mo(N)$, $Mo=NH$ und $Mo(NH_3)$ liegt die Oxidationszahl zwischen III und VI. Durch die langsame Zugabe von Decamethylchromocen als Elektronenquelle und einem 2,6-Lutidiniumsalz als Protonenquelle gelang es, katalytisch - in Bezug auf den eingesetzten Molybdän-Komplex $[(ArN_3N)Mo(N_2)]$ - bei Raum-

temperatur unter Atmosphärendruck Ammoniak aus Distickstoff herzustellen, jedoch nur im Rahmen von sechs Katalysezyklen bei einer Ausbeute von 63 % an Ammoniak.

Nishibayashi *et al.* gelang es einige Jahre später, unter ähnlichen Bedingungen, ebenfalls bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck, Distickstoff zu Ammoniak zu reduzieren.¹²⁰ Molekularer Wasserstoff war das einzige Nebenprodukt. Dazu setzte die Gruppe als Katalysatorvorläufer einen dinuklearen Distickstoff-Molybdän-Komplex mit einem P,N,P-Pincer-Liganden (Abbildung 18, rechts) sowie Lutidiniumtriflat als Protonenquelle und Cobaltocen als Elektronenquelle ein. In zwölf Katalysezyklen konnte so Ammoniak in 49 % Ausbeute erhalten werden unter Bildung von 37 % Wasserstoff als Nebenprodukt. Im Unterschied zu Schrocks System liegt hier der Katalysatorvorläufer in der Oxidationsstufe 0 vor und der Ligand ist sterisch weniger gehindert, so dass sich der dinukleare Komplex ausbilden kann. Dieser wird vermutlich gespalten, um eine katalytisch aktive monomere Molybdän-Spezies zu bilden. Denn wird $[\text{Mo}(\text{L})(\text{N}_2)_2]_2(\mu\text{-N}_2)$ mit Tetrafluoroborsäure und anschließend mit Pyridin umgesetzt, bildet sich der monomere $[\text{Mo}(\text{L})(\text{NNH}_2)(\text{py})\text{F}]\text{BF}_4$ -Komplex. Zwischenprodukte der Distickstoffreduktion konnten jedoch nicht isoliert werden.

Eine abiologische katalytische Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak wurde bisher nur mit Molybdän und nicht mit den anderen in Nitrogenasen gefundenen Metallen (Vanadium, Eisen) erreicht. Chirik *et al.* gelang die stöchiometrische Spaltung von Distickstoff zu Ammoniak an dinuklearen Zirkonium-Cyclopentadienyl-Komplexen mit molekularem Wasserstoff.¹²¹

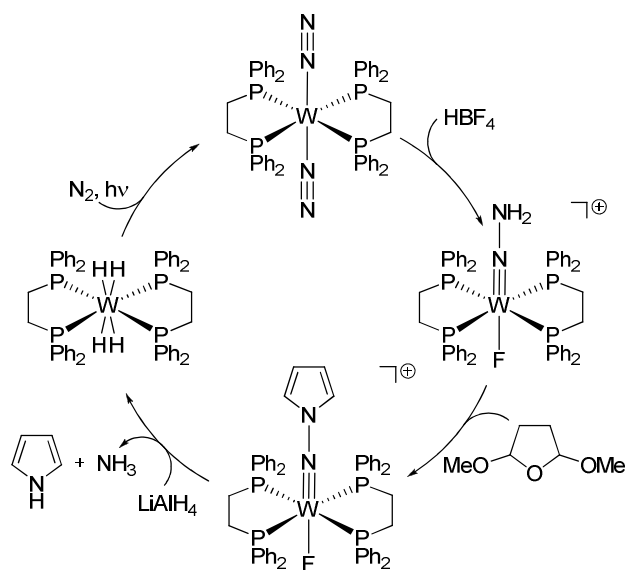


Schema 27: Stöchiometrische Bildung von Ammoniak durch Spaltung der N-N-Bindung in dinuklearen Distickstoff-Zirkonium-Komplexen.

Durch Reduktion von $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{ZrCl}_2$ mit Natriumamalgam bei 1 atm N_2 bildete sich der dinukleare Komplex $[(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})_2\text{Zr}]_2(\mu\text{-N}_2)$, in dem Distickstoff seitständig in einem planaren Zr_2N_2 -Kern gebunden ist (Schema 27). Unter einem Druck von 1 atm H_2 bei Raumtemperatur

reagierte der Distickstoff-Komplex unter Bildung von NH-Bindungen zum Komplex $[(C_5Me_4H)_2ZrH]_2(\mu_2-N_2H_2)$. Wurde dieser Komplex für 5 min in Heptan erhitzt, verlor er ein Äquivalent H_2 und die N-N-Bindung wurde gespalten unter Ausbildung des Komplexes $[(C_5Me_4H)_2Zr]_2(\mu_2-NH_2)(\mu_2-N)$. Bei Zugabe von Salzsäure bildete sich stöchiometrisch Ammoniak, dissoziierte vom Zirkonium ab und es entstand der Edukt-Komplex $(C_5Me_4H)_2ZrCl_2$. Um nur molekularen Wasserstoff als H-Quelle zu verwenden, wurde der Diazenido-Komplex bei einem Druck von 1 atm H_2 in Heptan erwärmt. Es entwickelte sich Ammoniak, jedoch nur in geringen Ausbeuten (10-15 %).

Neben der Reduktion von koordiniertem Distickstoff zu Ammoniak ist eine Distickstoffaktivierung unter Ausbildung von C-N-Bindungen von großem Interesse. Durch die Protonierung von Molybdän- und Wolfram-Komplexen $[M(N_2)_2(PR_3)_4]$ entstehen die Hydrazido-Komplexe.¹²² Das terminale Stickstoffatom ist sehr nukleophil und geht mit verschiedenen Aldehyden und Ketonen Kondensationsreaktionen unter Bildung von stickstoffhaltigen Verbindungen ein.¹²³ Neben Hydrazonderivaten können Heterozyklen wie Pyrrole, Pyrazole, Pyridine oder Indole synthetisiert werden.

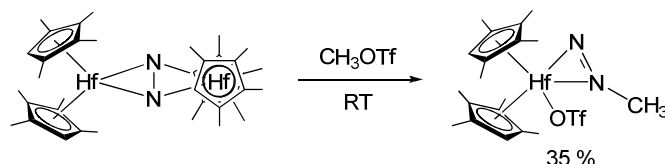


Schema 28: Reaktionsabfolge für die Synthese von Pyrrol aus Distickstoff-Wolfram-Komplexen.

Um Pyrrol herzustellen, wurde $[W(N_2)_2(dppe)_2]$ zunächst mit Tetrafluoroborsäure protoniert und anschließend mit 2,5-Dimethoxytetrahydrofuran, einem zyklischen Acetal von Succinaldehyd, umgesetzt (Schema 28). Durch die Reaktion des Pyrrolylimido-Komplexes mit Lithiumaluminiumhydrid, gefolgt von methanolischer Aufarbeitung, entstand Pyrrol und Ammoniak

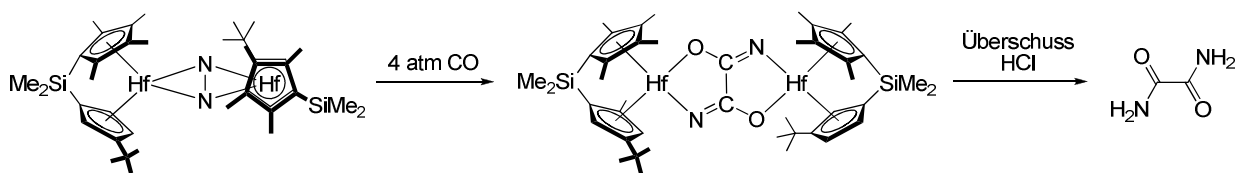
sowie *N*-Aminopyrrol als Nebenprodukt. Der erhaltene Hydrido-Komplex konnte wieder in den Distickstoff-Komplex überführt werden.

Distickstoff-Komplexe mit stark aktiviertem Distickstoff-Liganden können mit Alkylhalogeniden oder -triflaten (Schema 29),¹²⁴ Alkinen,¹²⁵ Isocyanaten¹²⁶ oder Kohlendioxid¹²⁷ unter Ausbildung von neuen C-N-Bindungen umgesetzt werden. Bei diesen Transformationen bleibt die N-N-Bindung jedoch intakt.



Schema 29: Methylierung des aktivierten seitständig gebundenen Distickstoff-Liganden im dinuklearen Hafnium-Komplex mit Methyltriflat.

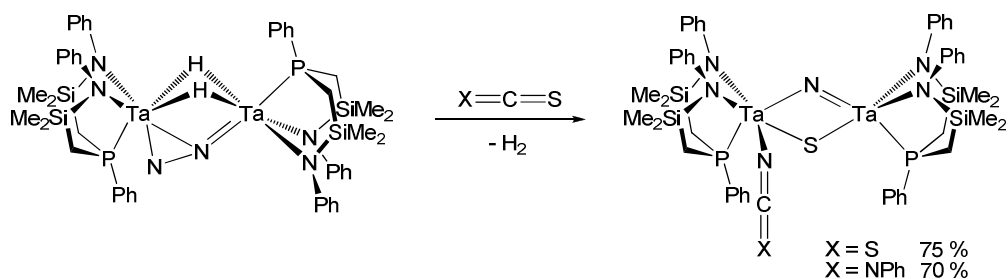
Durch die Addition von Kohlenmonoxid (bei Raumtemperatur und niedrigem Druck) an einen dinuklearen Distickstoff-Hafnium-Komplex mit einem *ansa*-Bis(cyclopentadienyl)-Liganden gelang die Funktionalisierung des seitständig gebundenen Distickstoffs unter Spaltung der N-N-Bindung (Schema 30).¹²⁸ Dabei entstand ein Hafnium-Oxamidid-Komplex, der durch Zugabe von Salzsäure in freies Oxamid und den entsprechenden Dichlorid-Komplex gespalten werden konnte. Der Oxamidid-Ligand entsteht durch die reduktive Spaltung des Distickstoffmoleküls unter C-N- und C-C-Bindungsbildung, wobei die nötigen Elektronen vom Übergangsmetall und dem Kohlenmonoxid-Liganden stammen.



Schema 30: Spaltung und Funktionalisierung eines in einem dinuklearen Hafnium-Komplex gebundenen Distickstoffmoleküls durch Kohlenmonoxid unter Bildung von Oxamid.

Die N-N-Bindung wurde auch bei der Umsetzung eines dinuklearen Distickstoff-Tantal-Komplexes mit 1,2-Kumulenen gespalten.¹²⁹ Im Tantal-Komplex ist der Distickstoff-Ligand seit- und endständig verbrückend gebunden, wodurch er stark aktiviert wird. Wurde dieser Komplex mit Disulfid oder Phenylisothiocyanat umgesetzt, entstand unter Aufbrechen der N-N-Bindung und H₂-Abspaltung ein dinuklearer Komplex mit einem verbrückenden Sulfid und einem ver-

brückenden Nitrid (Schema 31). Diese Reaktion kann im ersten Schritt als [2+2]-Cycloaddition des Heterokumulens an die exponierte terminale N-Ta-Bindung des nur seitständig gebundenen Fragments des Distickstoffmoleküls gesehen werden. Auch Carbodiimide reagieren mit dem Distickstoff-Tantal-Komplex unter Ausbildung einer C-N-Bindung, jedoch ohne die N-N-Bindung zu spalten.



Schema 31: Funktionalisierung von aktiviertem Distickstoff durch Reaktion mit 1,2-Kumulenen.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Zielsetzung

Aufbauend auf den Arbeiten von Dieter Sellmann (s. 3.2.1 und 3.2.3) zu schwefelhaltigen Chelatliganden sollten in dieser Arbeit thioolfunktionalisierte Azoliumsalze als NHC-Vorläufer hergestellt werden. Sellmann ist es gelungen, Übergangsmetall-Komplexe mit einem NHC-Dithiolato-Liganden zu synthetisieren (s. Schema 20). Der Ligand wurde dabei *in situ* an ein Metall koordiniert und weder das freie Carben noch der Ligandvorläufer konnten erhalten werden. Als Grundkörper für NHC dienen meist fünfgliedrige Heterozyklen mit zwei Stickstoffatomen wie Imidazol und Imidazolin. Aber auch 1,2,4-Triazole mit drei Stickstoffatomen im heterozyklischen Ring werden, wenn auch seltener, verwendet. Die NHC-Einheit des angestrebten Liganden sollte daher ein Imidazolylid, ein Imidazolinylid oder ein 1,2,4-Triazolylid sein. Das Azoliumsalz sollte an einem der Stickstoffatome durch ein Thiophenol, am zweiten durch einen nicht weiter funktionalisierten Alkylrest substituiert sein (Abbildung 19). Um einen NHC-Vorläufer mit freier Thiolgruppe herzustellen, sollte die Thiofunktion während der Ligandsynthese geschützt und im letzten Schritt wieder freigesetzt werden. Das so erhaltene thiophenolsubstituierte Vorläufersalz sollte dann durch eine geeignete Base deprotoniert und an verschiedene Übergangsmetalle als bidentater C,S-Chelatligand gebunden werden.

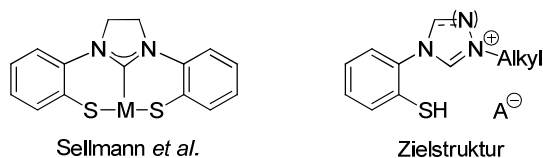


Abbildung 19: Vergleich des von Sellmann *et al.* synthetisierten NHC-Dithiolato-Liganden mit dem angestrebten thiophenolfunktionalisierten Azoliumsalz.

Aufbauend auf Synthesen, die von Michael Bessel¹³⁰ während seiner Doktorarbeit in unserem Arbeitskreis zur Herstellung von Bisimidazolium- und Bisimidazoliniumsalzen als Ligandvorläufer für dinukleare Kupfer(I)-Komplexe durchgeführt worden waren, sollte das Azoliumthiophenol-Fragment auch in Bisazoliumsalze eingebaut werden. Der zweite Baustein sollte dabei ein weiteres Azoliumthiophenol- oder ein nicht weiter funktionalisiertes Azolium-Fragment sein, wodurch symmetrische bzw. unsymmetrische Bisazoliumsalze erhalten werden (Abbildung 20).

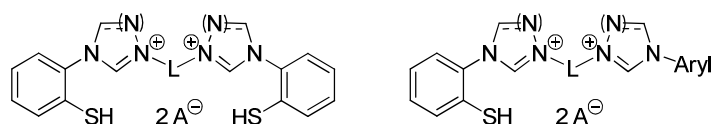
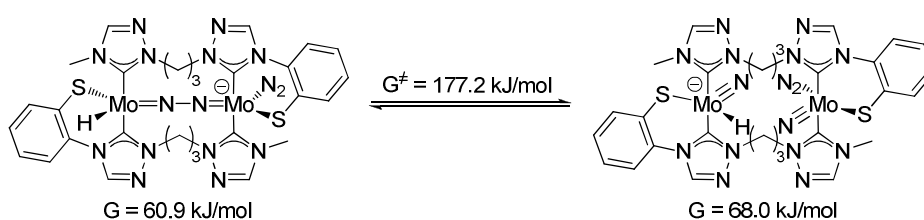


Abbildung 20: Angestrebte symmetrische (links) und unsymmetrische (rechts) Bisazoliumsalze, in denen ein Azoliumthiophenol-Fragment mit einem weiteren Azoliumbaustein durch einen geeigneten Linker (L) verknüpft ist.

Die Wahl des Linkers, der die beiden Azolium-Einheiten miteinander verbindet, bestimmt dabei maßgeblich deren Abstand zueinander und damit den Abstand zweier Metallzentren in den entsprechenden dinuklearen Komplexen. In DFT-Rechnungen, durchgeführt von Bernd F. Straub und Michael Storz,¹³¹ wurde gefunden, dass sich dinukleare Molybdän-Komplexe mit zwei unsymmetrischen Bis(1,2,4-triazolylyden)-Thiolato-Liganden eventuell als homogene Katalysatoren zur Herstellung von Ammoniak aus den Elementen eignen könnten. Für den postulierten Katalysezyklus wurde im DFT-Modell gezeigt, dass sehr hohe, aber keine unüberwindbaren Freien Aktivierungsbarrieren auftreten sollten. Die N-N-Bindungsspaltung stellt in diesem Modellsystem den geschwindigkeitsbestimmenden Elementarschritt der Gesamtreaktion dar. Als N-N-Bindungsspaltung mit der tiefsten Energiebarriere wurde der in Schema 32 gezeigte Elementarschritt identifiziert. Dabei geht ein μ -N₂-Komplex unter Bruch der N-N-Dreifachbindung in einen Dinitrido-Komplex über. Die berechnete Freie Aktivierungsenthalpie beträgt 116.3 kJ/mol, die Freie Aktivierungsenthalpie bezüglich des als Bezugssystem verwendeten Katalysator-Ruhezustands 177.2 kJ/mol.



Schema 32: N-N-Bindungsspaltung eines zwischen zwei Molybdänzentren in einem Bis(NHC)-Thiolato-Komplex verbrückend gebundenen Distickstoffmoleküls.

In der Struktur des Übergangszustands der N-N-Bindungsspaltung ist der Propylen-Linker, der die beiden Triazolylyden-Einheiten im Modellsystem verbindet, gestreckt, während er in der Struktur des Ruhezustands durch den wesentlich kürzeren Abstand zwischen den nur durch einen Nitrido-Liganden verbrückten Molybdänatomen gestaucht ist (Abbildung 21). Deshalb könnte als alternative Verbrückung der beiden NHC-Einheiten *meta*-Xylylen verwendet werden, denn dieser starrere Linker ähnelt in seiner Form mehr einem gestreckten Propylen-Linker und würde

deshalb zu einer Destabilisierung des Ruhezustands und damit zu einer Senkung der Gesamtaktivierungsbarriere führen.

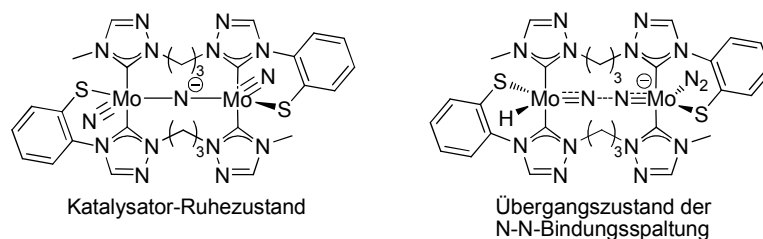
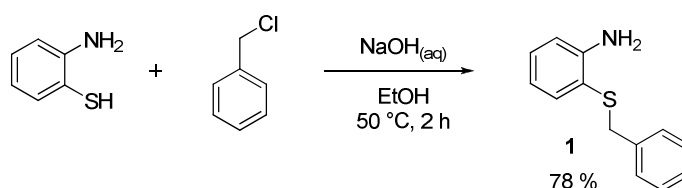


Abbildung 21: Vergleich der Strukturen im Katalysator-Ruhezustand (links) und im Übergangszustand der N-N-Bindungsspaltung (rechts).

Ausgehend von diesen Ergebnissen sollte versucht werden, symmetrische und unsymmetrische thiofunktionalisierte Bisazoliums Salze herzustellen, in denen die beiden Azolium-Einheiten über einen Propylen- oder einen *meta*-Xylylen-Linker verknüpft sind. Diese Verbindungen sollten als Ligandvorläufer zur Synthese von dinuklearen Komplexen verwendet werden, u.a. zur Darstellung von Dimolybdän-Komplexen, die sich eventuell zur Bindung von Distickstoff eignen.

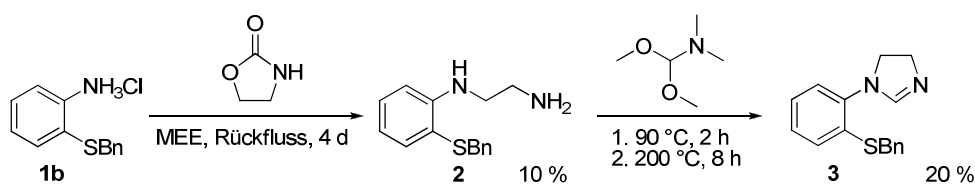
4.2. Synthese von schwefelfunktionalisierten Azolen mit Benzylschutzgruppe

Um zu schwefelfunktionalisierten NHC-Vorläufern zu gelangen, müssen zunächst die entsprechenden schwefelfunktionalisierten Heterozyklen synthetisiert werden. Dabei wurde von 2-Aminothiophenol als käufliches Edukt ausgegangen. Zuerst wurde die Thiofunktion mit einer Benzylgruppe geschützt, damit in den folgenden Reaktionen selektiv die Aminogruppe reagiert. Dazu wurde 2-Aminothiophenol in einer literaturbekannten Reaktion mit Benzylchlorid und Natrimhydroxid als Base umgesetzt (Schema 33).¹³² Das Rohprodukt wurde zur Reinigung aus Diethylether/*n*-Pentan umkristallisiert, um 2-Benzylthioanilin (**1**) als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 78 % zu erhalten.



Schema 33: Schützung der Thiolgruppe von 2-Aminothiophenol durch Reaktion mit Benzylchlorid.

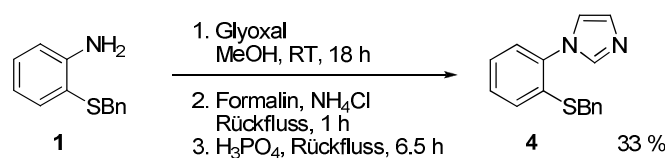
2-Benzylthioanilin (**1**) wurde nun verwendet, um die verschiedenen fünfgliedrigen Heterozyklen aufzubauen. Zur Synthese des schwefelfunktionalisierten Imidazolins **3** wurde zunächst das *N*-(2-Benzylthiophenyl)ethan-1,2-diamin (**2**) hergestellt (Schema 34). Da das Anilin **1** nicht mit 2-Bromethylammoniumbromid reagierte, wurde 2-Oxazolidinon als C₂-Baustein verwendet. In Anlehnung an eine Synthesevorschrift von Pointdexter *et al.*¹³³ wurde das Thioanilin **1** zunächst in sein Hydrochlorid **1b** überführt. Dies gelang nahezu quantitativ durch Lösen in heißem Isopropanol und Zugabe von konzentrierter Salzsäure. Das Hydrochlorid **1b** wurde dann in 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol unter Rückflussbedingungen mit 2-Oxazolidinon umgesetzt. Nach basischer Aufarbeitung wurde das Rohprodukt im Kugelrohrföfen destilliert. Verbliebenes Edukt wurde säulenchromatographisch abgetrennt. Reines Diamin **2** konnte nur in einer Ausbeute von 10 % als gelbes Öl erhalten werden.



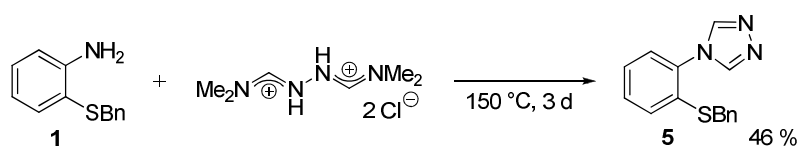
Schema 34: Synthese des schwefelfunktionalisierten Imidazolins **3** aus 2-Benzylthioanilinhydrochlorid (**1b**).

Da das Diamin **2** nur unvollständig mit Triethylorthoformiat reagierte, wurde zur Synthese des Imidazolins **3** *N,N*-Dimethylformamid dimethylacetal als C₁-Baustein verwendet.¹³⁴ Dieses wurde bei 90 °C mit dem Diamin **2** umgesetzt und das Rohprodukt anschließend im Kugelrohrföfen destilliert. Dabei stellte sich heraus, dass bei 90 °C zwar der Ringschluss stattfand, jedoch erst bei hohen Temperaturen die Abspaltung von *N,N*-Dimethylamin erfolgt. Um das Imidazolin **3** zu erhalten, muss das Rohprodukt für mehrere Stunden auf 200 °C erhitzt werden. Nach säulenchromatographischer Reinigung wurde das Imidazolin **3** in einer geringen Ausbeute von 20 % als gelbes Öl isoliert.

Zur Synthese des schwefelfunktionalisierten Imidazols **4** wurde eine Synthesevorschrift von Liu *et al.*¹³⁵ zur Herstellung von 1-Arylimidazolen angewendet. In dieser Eintopfsynthese wurde das Thioanilin **1** im ersten Schritt mit Glyoxal umgesetzt (Schema 35). Danach wurde unter Erhitzen Formalinlösung und Ammoniumchlorid und im letzten Schritt Phosphorsäure zugesetzt. Das Rohprodukt wurde basisch aufgearbeitet und nach aufwändiger säulenchromatographischer Reinigung konnte das Imidazol **4** in einer mäßigen Ausbeute von 33 % erhalten werden.


 Schema 35: Eintopfsynthese zur Herstellung des schwefelfunktionalisierten Imidazols **4**.

Als weiterer Heterozyklus wurde das schwefelfunktionalisierte 1,2,4-Triazol **5** hergestellt. Dazu wurde das Thioanilin **1** nach einer Synthesevorschrift nach Naik *et al.*³⁶ mit *N,N*-Dimethylformamidazindihydrochlorid³³ in Benzol unter Rückflussbedingungen erhitzt. Das gewünschte 4-Aryltriazol mit einer Benzylthiogruppe in *ortho*-Position konnte jedoch nicht isoliert werden. Die Autoren berichten ausschließlich von *para*-substituierten 4-Aryltriazen, so dass vermutet wurde, dass unter den beschriebenen Bedingungen stärker sterisch gehinderte Aniline mit *ortho*-Substituenten nicht reagieren. Um die Substrate unter drastischeren Reaktionsbedingungen zur Reaktion zu bringen, wurde das Thioanilin **1** mit *N,N*-Dimethylformamidazindihydrochlorid im Mörser fein vermahlen und ohne Lösungsmittel in der Schmelze umgesetzt (Schema 36). Aus der Schmelze konnte nach einer Reaktionszeit von drei Tagen bei 150 °C das 4-(2-Benzylthiophenyl)-1,2,4-*H*-triazol (**5**) nach basischer Aufarbeitung isoliert werden. Zur Reinigung konnte das Produkt bei 170 °C unter einem Druck von 0.5 mbar sublimiert werden (Ausbeute 46 %). Diese Reaktionsvorschrift wurde durch Christian Loos und Alexander Siegle auf andere *ortho*-substituierte Aniline ausgeweitet.¹³⁶ So konnten z.B. auch das 4-(2,6-Dimethylphenyl)-1,2,4-*H*-triazol und das sterisch stark gehinderte 4-(2,6-Diisopropylphenyl)-1,2,4-*H*-triazol synthetisiert werden.


 Schema 36: Synthese des schwefelfunktionalisierten 1,2,4-Triazols **5** durch Transaminierung mit *N,N*-Dimethylformamidazindihydrochlorid.

Die bei der Sublimation erhaltenen farblosen Kristalle des 4-(2-Benzylthiophenyl)-1,2,4-*H*-triazols (**5**) eigneten sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 22). Die Festkörperstruktur zeigt, dass durch den sterischen Einfluss des *ortho*-Substituenten die beiden Ringsysteme deutlich gegeneinander verdreht sind (Torsionswinkel 69°).

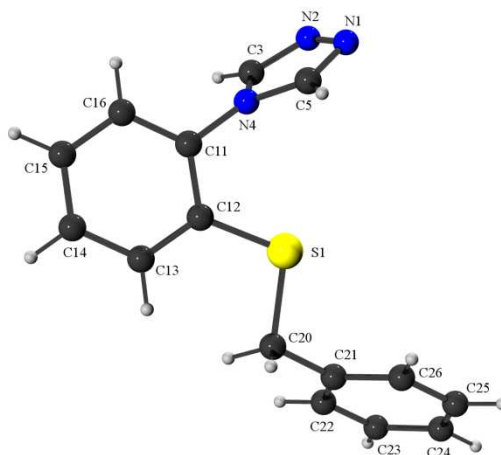


Abbildung 22: ORTEP-Diagramm von 4-(2-Benzylthiophenyl)-1,2,4-4H-triazol (**5**). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): N(1)-N(2), 1.392(2); N(2)-C(3), 1.304(2); C(3)-N(4), 1.356(2); N(4)-C(5), 1.361(2); C(5)-N(1), 1.303(2); N(4)-C(11), 1.439(2); C(12)-S(1), 1.7654(16); S(1)-C(20), 1.8191(17); N(1)-N(2)-C(3), 106.61(15); N(2)-C(3)-N(4), 111.51(17); C(3)-N(4)-C(5), 103.81(14); N(4)-C(5)-N(1), 111.41(17); C(5)-N(1)-N(2), 106.66(15); C(5)-N(4)-C(11)-C(12), 68.98; C(13)-C(12)-S(1)-C(20), 6.96; S(1)-C(20)-C(21)-C(22), 108.42.

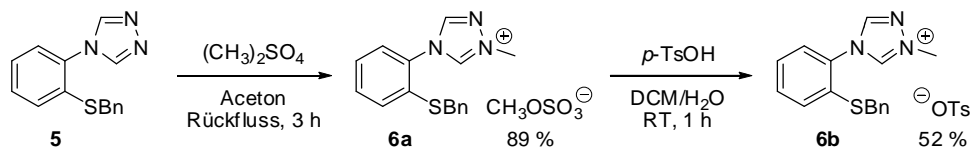
Sowohl das schwefelfunktionalisierte Imidazolin **3**, das Imidazol **4** und das 1,2,4-Triazol **5** ließen sich aus 2-Benzylthioanilin (**1**) herstellen. Jedoch gelang die Synthese des Imidazolins **3** über zwei Stufen nur in sehr schlechten Ausbeuten. Das Imidazol **4** ließ sich einfach in einer Eintopfreaktion in einer besseren aber immer noch mäßigen Ausbeute herstellen. Zudem war die Reinigung mittels Säulenchromatographie aufwändig. Die Synthese des 1,2,4-Triazols **5** gelang nicht nur mit der besten Ausbeute. Auch die Aufarbeitung durch Sublimation war einfach und eignete sich für größere Ansätze. Deshalb wurde zur Herstellung von Azoliumsalzen als NHC-Vorläufer das 1,2,4-Triazol **5** als Grundkörper gewählt.

4.3. Synthese von Triazoliumsalzen mit Benzylschutzgruppe

4.3.1. Synthese von Monotriazoliumsalzen

Um die N1-Position des schwefelfunktionalisierten 1,2,4-Triazols **5** zu quaternisieren, wurde mit Dimethylsulfat in Aceton als Lösungsmittel methyliert (Schema 37). Das entstandene Triazoliummethylsulfat **6a** schied sich aus der Reaktionslösung bei Zugabe von Diethylether als zähflüssiges gelbes Öl ab. Es wurde selektiv in N1-Position methyliert und keine Alkylierung am N2, am Schwefel oder Mehrfachalkylierung festgestellt. Methylsulfat ist jedoch ein instabiles Anion und wurde deshalb in einer Salzmetathese gegen das Tosylatanion ausgetauscht. Dazu wurde das Methylsulfat **6a** in Dichlormethan gelöst, ein Überschuss an *para*-Toluolsulfonsäure

in Wasser zugegeben und das Zwei-Phasen-System zur Durchmischung der Phasen stark gerührt. Das erhaltene Triazoliumtosylat **6b** wurde als hellbrauner Feststoff isoliert.



Schema 37: Synthese des 1-Methyl-1,2,4-triazoliumsalzes **6a** durch Methylierung mit Dimethylsulfat gefolgt von einer Salzmetathese zur Überführung in das Tosylat **6b**.

Die Quaternisierung des N1-Stickstoffs durch die Methylgruppe ist im ¹H-NMR-Spektrum deutlich zu erkennen (Abbildung 23). Die zuvor äquivalenten H-Atome in 3- und 5-Position des Triazolrings zeigen nun zwei deutlich voneinander getrennte Singulets. Durch die positive Ladung im Ring sind beide Signale stark hochfeldverschoben, wobei der Einfluss auf das H5 stärker ist. Das H3-Proton des Triazolrings erscheint bei 9.0-9.2 ppm, wogegen das H5 bei 10 ppm zu beobachten ist. Die ESI-Massenspektren des Methylsulfat- und des Tosylatsalzes zeigen das Monokation. Daneben ist ein Peak bei höherer Masse zu sehen, der zwei Kationen mit einem Anion entspricht. So kann zusätzlich zu den NMR-Spektren ein Austausch des Methylsulfat-anions gegen das Tosylatanion bestätigt werden.

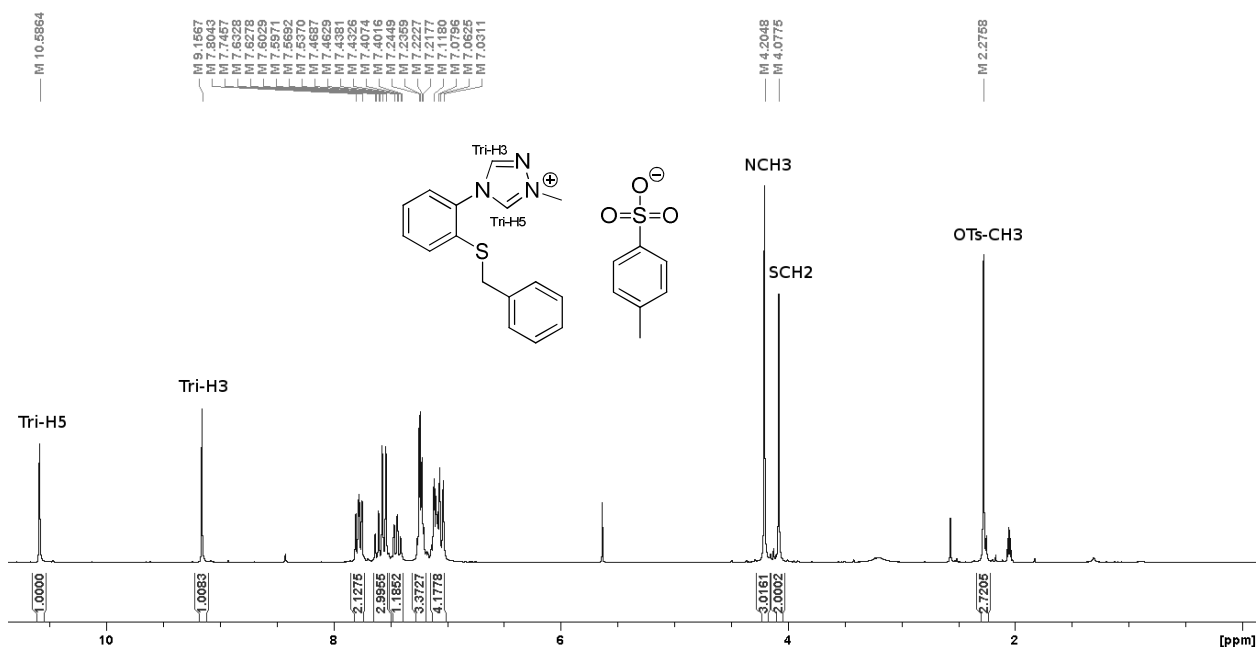
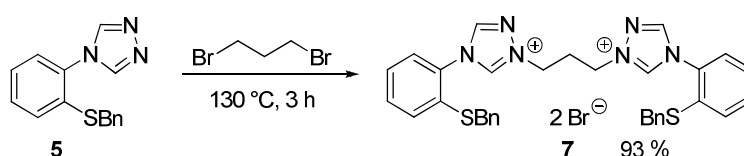


Abbildung 23: ¹H-NMR-Spektrum des 4-[2-Benzylthiophenyl]-1-methyl-1,2,4-*H*-triazol-1-iumtosylats **6b** (aufgenommen in *d*₆-Aceton, bei 27 °C und 300.130 MHz).

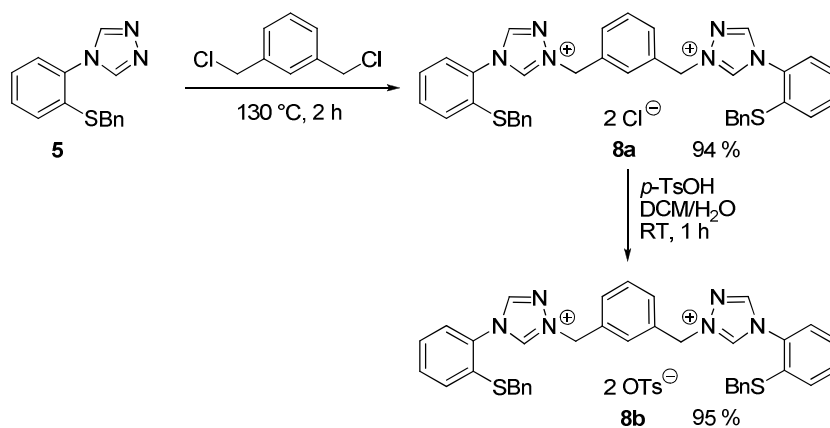
4.3.2. Synthese von symmetrischen Bistriazoliumsalzen

Um Bisazoliumsalze zu erhalten, wird ein α,ω -Dihalogenid mit zwei Äquivalenten des Azols umgesetzt. Analog zu im Arbeitskreis Straub hergestellten symmetrischen Bisimidazoliumsalzen mit einer Propylengruppe als Linker sollte ein symmetrisches Propylen-verknüpftes Bistriazoliumsalz des schwefelfunktionalisierten 1,2,4-Triazols **5** synthetisiert werden.¹³⁰ Dazu wurde das Triazol **5** bei 130 °C geschmolzen und 1,3-Dibrompropan zugegeben (Schema 38). Die festgewordene Schmelze konnte in Dichlormethan aufgenommen und das Triazoliumsalz **7** mit Diethylether ausgefällt werden. Um die Bildung einer Mischung aus mono- und disubstituiertem Produkt zu verhindern, wurde ein leichter Überschuss an Triazol (2.5 eq) eingesetzt.



Schema 38: Synthese des symmetrischen Bistriazoliumsalzes **7** mit Propylengruppe als Linker.

Unter analogen Bedingungen konnte das symmetrische Bistriazoliumsalz **8** mit einem *meta*-Xylylen-Linker hergestellt werden. Dazu wurde α,α' -Dichlor-*meta*-xylen und 2.5 eq des Triazols **5** vor dem Erhitzen im Mörser fein gemahlen und vermischt (Schema 39). Das erhaltene Dichlorid **8a** wurde zur Verbesserung der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln in das Bistosylat **8b** überführt.

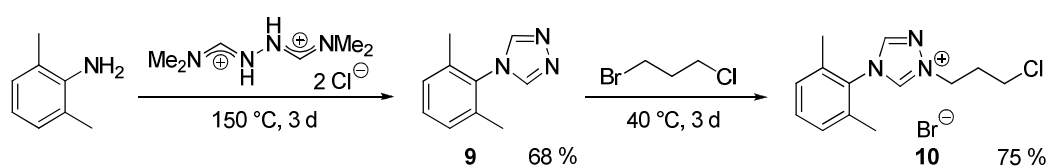


Schema 39: Synthese des symmetrischen Bistriazoliumsalzes **8a** mit *meta*-Xylylengruppe als Linker mit anschließender Salzmetathese zur Überführung in das Bistosylat **8b**.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Bistriazoliumsalze sind durch die Quaternisierung am N1 zwei stark hochfeldverschobene Signale für die beiden H-Atome am Triazolring zu beobachten. Durch die Symmetrie im Molekül ergeben bei beiden Triazoliumsalzen die Triazolprotonen zwei Singulets. Die ESI-Massenspektren der Bistriazoliumsalze zeigen jeweils Peaks für das Bistriazoliumdikation sowie für ein Monokation, das dem Dikation mit einem Gegenion entspricht. Darüber lässt sich auch der Anionenaustausch vom Halogenid zum Tosylat verfolgen.

4.3.3. Synthese von unsymmetrischen Bistriazoliumsalzen

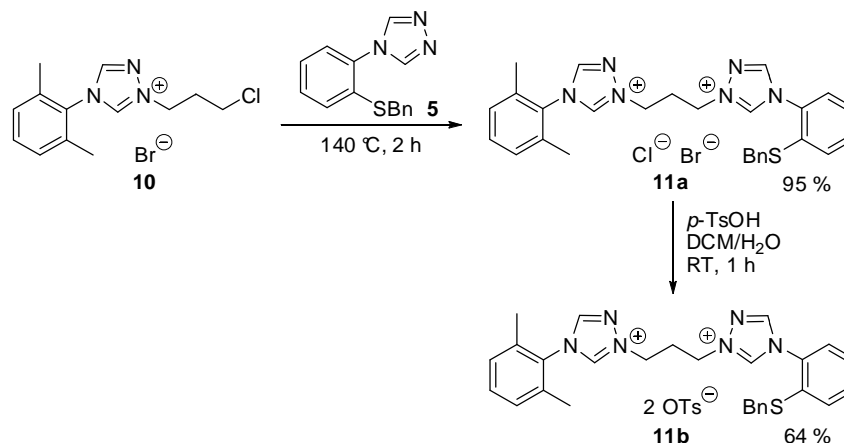
Es sollte ein unsymmetrisches Bistriazoliumsalz hergestellt werden, das auf der einen Seite das schwefelfunktionalisierte Triazol **5** und auf der anderen Seite ein nicht weiter funktionalisiertes 4-Aryltriazol trägt. Dazu muss zunächst die eine Triazol-Einheit selektiv mit einem Dihalogenid zu einem Monotriazoliumsalz umgesetzt werden, so dass im nächsten Schritt in einer weiteren Substitutionsreaktion die zweite Triazol-Einheit eingeführt werden kann. Als weitere Triazol-Einheit wurde das leicht sterisch gehinderte 4-(2,6-Dimethylphenyl)-1,2,4-*4H*-triazol (**9**) gewählt, welches nach Alexander Siegle aus 2,6-Dimethylanilin und *N,N*-Dimethylformamidazindihydrochlorid in der Schmelze hergestellt wurde (Schema 40). Die Reinigung erfolgte einfach durch Sublimation. Dieses Triazol wurde mit einem deutlichen Überschuss (20 eq) an 1-Brom-3-chlorpropan umgesetzt, um eine Disubstitution zu verhindern. Dabei wurde selektiv das Bromatom als bessere Abgangsgruppe durch das Triazol substituiert. Salz **10** fiel dabei aus der Reaktionsmischung aus.



Schema 40: Synthese des 4-(2,6-Dimethylphenyl)-1,2,4-*4H*-triazols (**9**) und dessen Umsetzung mit 1-Brom-3-chlorpropan zum Monotriazoliumsalz **10**.

In einer zweiten nukleophilen Substitution wurde das Chloratom durch das schwefelfunktionalisierte Triazol **5** ersetzt (Schema 41). Die Disubstitution läuft im Vergleich zur Monosubstitution nur bei drastischeren Reaktionsbedingungen ab. Deshalb wurden die beiden Edukte wiederum in der Schmelze bei 140 °C miteinander umgesetzt. Das Bromidchloridsalz **11a** wurde

in das Bistosylat **11b** überführt, um die Anwesenheit von zwei verschiedenen Halogenidgegenionen zu vermeiden.



Schema 41: Synthese des unsymmetrisch substituierten Bistriazoliumsalzes **11a** und dessen Überführung in das Bistosylat **11b**.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Bistriazoliumsalze sieht man nun vier stark hochfeldverschobene Signale der Protonen am Triazolring. Durch die unsymmetrische Substitution ergeben sich für die H3-Protonen zwei Singulets im Bereich von 9-10 ppm und für die H5-Protonen zwei Singulets bei >10 ppm (Abbildung 24). Auch die NCH_2 -Gruppen des Propylen-Linkers ergeben durch die unterschiedlichen Triazolium-Einheiten, die an sie gebunden sind, zwei Signale.

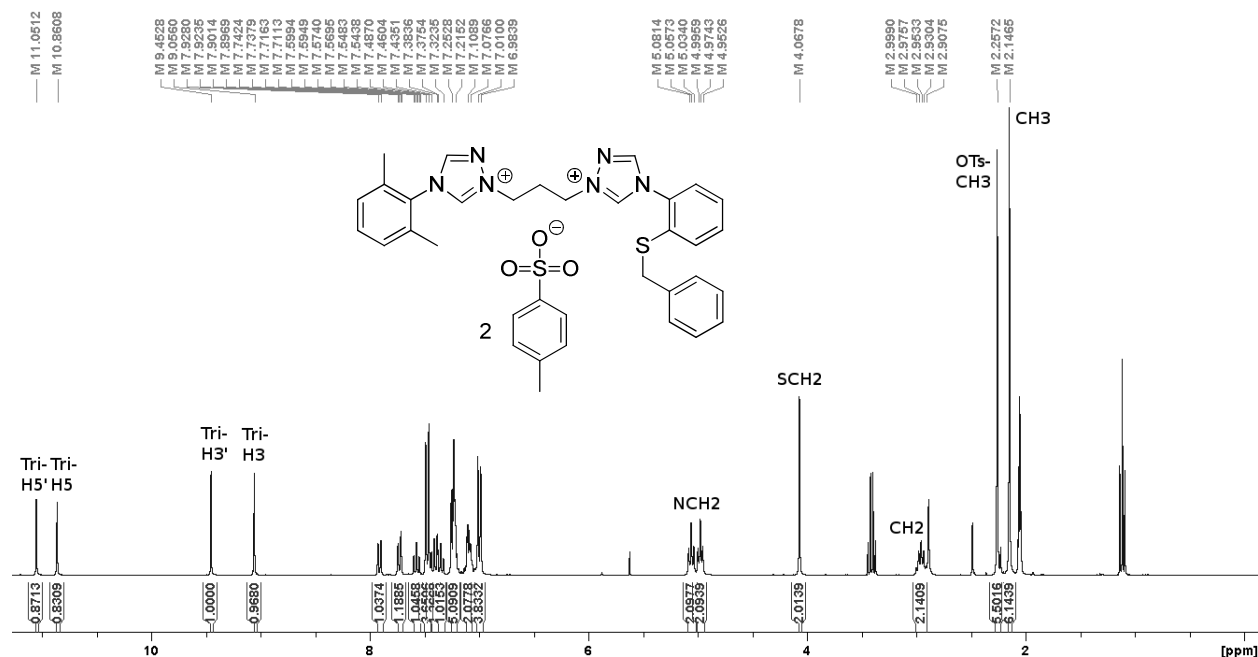


Abbildung 24: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 4-(2-Benzylthiophenyl)-1-[3-[4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-*H*-triazol-1-ium-1-yl]propyl]-1,2,4-*H*-triazol-1-iumbistosylats (**11b**) (aufgenommen in d_6 -Aceton, bei 27 °C und 300.130 MHz).

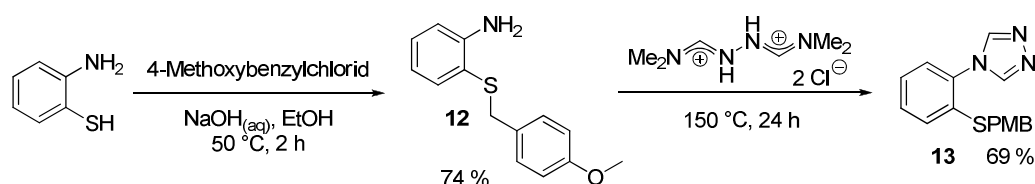
Das ESI-Massenspektrum des gemischten Dihalogenids **11a** zeigt eine Mischung aus Monokationen, die dem Dikation mit je einem Halogenidanion sowie zwei Dikationen mit drei Halogenidanionen in verschiedenen Kombinationen entspricht. Das Spektrum des Bistosylats **11b** zeigt dagegen nur einen Peak für das Dikation mit einem Tosylatgegenion.

Nachdem die schwefelfunktionalisierten Mono- und Bistriazoliumsalze synthetisiert wurden, sollte im nächsten Schritt die Schutzgruppe am Schwefel entfernt werden. Dadurch entsteht eine freie Thiolgruppe, die nach Deprotonierung als Thiolato-Ligand zusätzlich zum NHC an das Übergangsmetall koordinieren kann. Es wurde jedoch festgestellt, dass mit milden Reagenzien, wie Borhydriden oder Dialkylmagnesiumverbindungen,¹³⁷ die Benzylschutzgruppe nicht entfernt werden konnte. Um eine Entschützung unter harschen Bedingungen, z.B. durch Verwendung von Fluorwasserstoffsäure oder durch reduktive Spaltung mit Natrium in flüssigem Ammoniak, zu vermeiden,¹³⁸ wurde entschieden, statt der Benzylschutzgruppe die leichter zu entfernende *para*-Methoxybenzylschutzgruppe zu verwenden.

4.4. Synthese von Triazoliumsalzen mit *para*-Methoxybenzylschutzgruppe

4.4.1. Synthese von Monotriazoliumsalzen

Es wurde analog zur Synthese des 4-(2-Benzylthiophenyl)-1,2,4-*H*-triazols (**5**) zunächst das Anilin **12** mit *para*-Methoxybenzylschutzgruppe in vergleichbarer Ausbeute hergestellt (Schema 42). Dieses wurde mit *N,N*-Dimethylformamidazindihydrochlorid in der Schmelze innerhalb von 24 h zum 1,2,4-Triazol **13** umgesetzt. Aufgrund der höheren Molmasse konnte dieses Triazol jedoch nicht sublimiert werden, sondern wurde durch Umkristallisieren aus Toluol gereinigt. Das Triazol **13** wurde als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 69 % erhalten. Es wurde kein Verlust der im Vergleich zur Benzylgruppe etwas labileren *para*-Methoxybenzylschutzgruppe festgestellt.



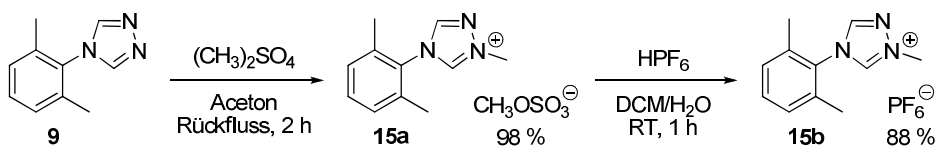
Schema 42: Synthese des 1,2,4-Triazols **13** mit einer *para*-Methoxybenzylschutzgruppe am Schwefel.

Das 4-[2-(4-Methoxybenzylthio)phenyl]-1,2,4-4*H*-triazol (**13**) konnte durch Methylierung mit Dimethylsulfat und anschließender Salzmetathese ebenfalls zum 1-Methyltriazoliumtosylat **14b** umgesetzt werden (Schema 43). Die NMR- und MS-Spektren bestätigen die Bildung der Mono-triazoliumsalze; die Spektren entsprechen denen der Monotriazoliumsalze mit Benzylschutzgruppe. Auch hier wurde kein Verlust der PMB-Gruppe beobachtet. Durch Kristallisation aus Dichlormethan/Diethylether konnten farblose Kristalle des Tosylatsalzes **14b** erhalten werden, von denen eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vorgenommen wurde (Abbildung 25, links).



Schema 43: Synthese des 1-Methyl-1,2,4-triazoliumsalzes **14a** durch Methylierung mit Dimethylsulfat gefolgt von dessen Überführung in das Tosylat **14b**.

Da für die unsymmetrisch substituierten Bistriazoliumsalze auch hier wieder 4-(2,6-Dimethylphenyl)-1,2,4-4*H*-triazol (**9**) als zweite Triazol-Einheit benutzt werden sollte, wurde auch dessen Monotriazoliumsalz **15a** durch Methylierung in N1-Position hergestellt (Schema 44). Da die Überführung in das Tosylat nicht funktionierte, wurde Methylsulfat gegen Hexafluorophosphat als Gegenion ausgetauscht. Dazu wurde das Methylsulfat **15a** in Dichlormethan gelöst, mit Wasser versetzt und ein leichter Überschuss an Hexafluorophosphorsäure zum Zwei-Phasen-System gegeben.



Schema 44: Synthese des 4-(2,6-Dimethylphenyl)-1-methyl-1,2,4-4*H*-triazoliumhexafluorophosphats **15b**.

Das PF₆⁻-Anion ist ein hochsymmetrisches schwach koordinierendes Anion, wodurch die Kristallisation von Salzen begünstigt wird. So konnte auch das 1-Methyl-1,2,4-triazoliumhexafluorophosphat **15b** kristallisiert und eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abbildung 25, rechts). Die Kristallstrukturen der 1-Methyl-1,2,4-triazoliumsalze **14b** und **15b** zeigen in beiden Fällen aufgrund der sterischen Hinderung durch den *ortho*-Substituenten eine deutliche Verdrehung des Phenyl- und des Triazolrings gegeneinander: Im Fall des 2,6-dimethylphenylsubstituierten Triazoliumsalzes **15b** stehen die Ringebenen nahezu senkrecht aufeinander

(86°), im *para*-methoxybenzylsubstituierten Triazoliumsalz **14b** sind die beiden Ringebenen um 69° gegeneinander verdreht.

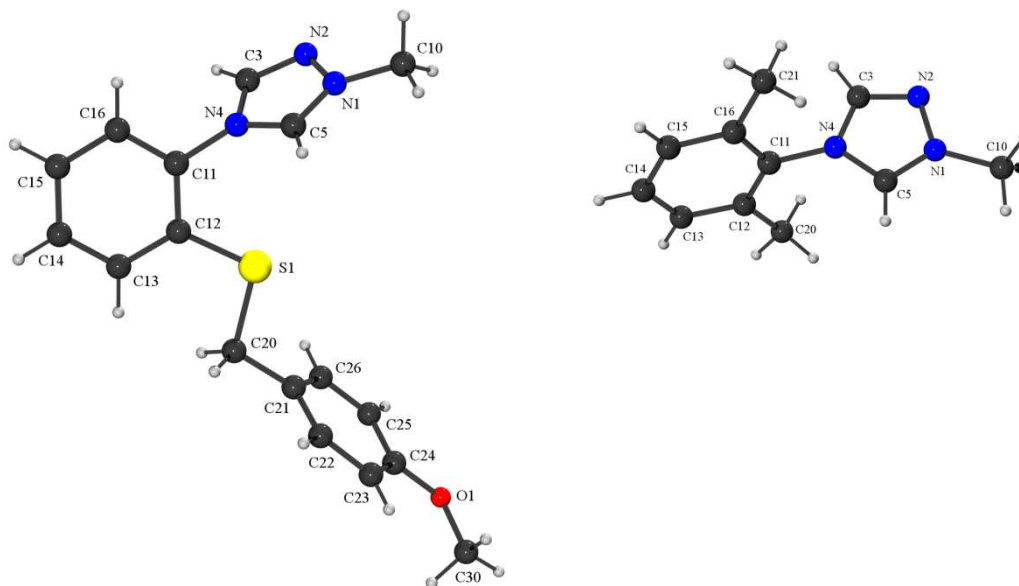
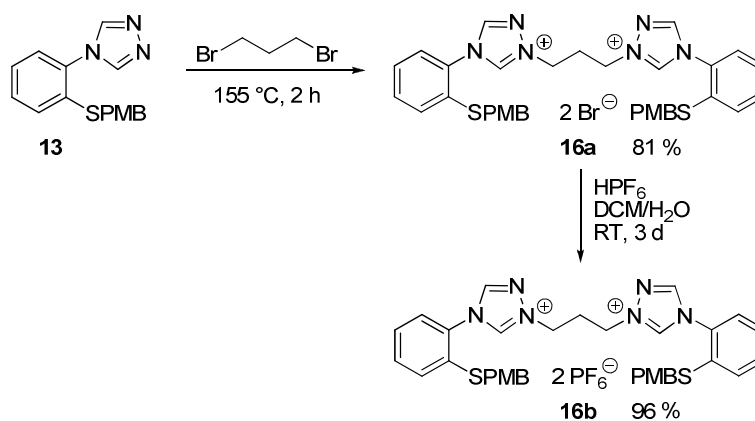


Abbildung 25: Links: ORTEP-Diagramm von 4-[2-(4-Methoxybenzylthio)phenyl]-1-methyl-1,2,4-*4H*-triazol-1-iumtosylat (**14b**) (ohne Anion dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): N(1)-N(2), 1.372(2); N(2)-C(3), 1.301(3); C(3)-N(4), 1.362(3); N(4)-C(5), 1.345(2); C(5)-N(1), 1.304(3); N(4)-C(11), 1.449(3); C(12)-S(1), 1.765(2); S(1)-C(20), 1.809(2); N(1)-N(2)-C(3), 103.78(17); N(2)-C(3)-N(4), 111.68(19); C(3)-N(4)-C(5), 105.85(17); N(4)-C(5)-N(1), 107.18(18); C(5)-N(1)-N(2), 111.49(17); C(5)-N(4)-C(11)-C(12), 69.23; C(13)-C(12)-S(1)-C(20), 0.23; S(1)-C(20)-C(21)-C(22), 111.46. Rechts: ORTEP-Diagramm von 4-(2,6-Dimethylphenyl)-1-methyl-1,2,4-*4H*-triazol-1-iumhexafluorophosphat (**15b**) (ohne Anion dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): N(1)-N(2), 1.357(3); N(2)-C(3), 1.297(4); C(3)-N(4), 1.363(3); N(4)-C(5), 1.332(3); C(5)-N(1), 1.305(3); N(4)-C(11), 1.452(3); N(1)-N(2)-C(3), 103.7(2); N(2)-C(3)-N(4), 111.9(2); C(3)-N(4)-C(5), 105.3(2); N(4)-C(5)-N(1), 107.6(2); C(5)-N(1)-N(2), 111.5(2); C(5)-N(4)-C(11)-C(12), 85.65.

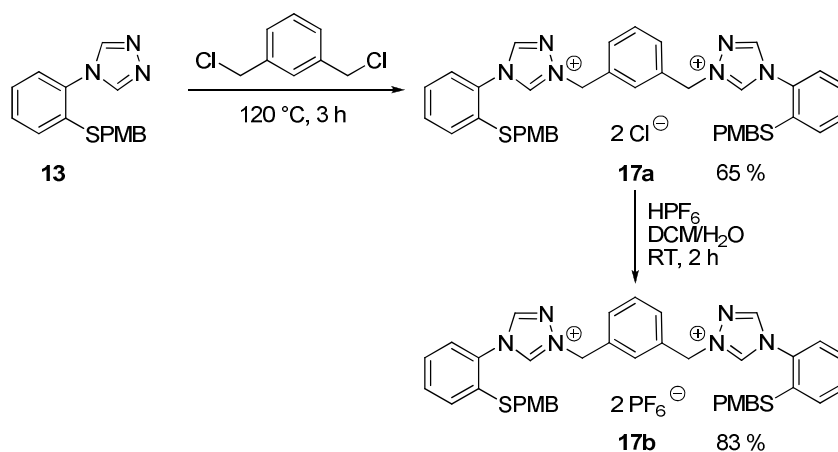
4.4.2. Synthese von symmetrischen Bistriazoliumsalzen

Um die symmetrisch substituierten Bistriazoliumsalze herzustellen, wurden das 4-[2-(4-Methoxybenzylthio)phenyl]-1,2,4-*4H*-triazol (**13**) mit 1,3-Dibrompropan oder α,α' -Dichlor-*meta*-xylen in der Schmelze umgesetzt. Da dieses Triazol erst bei 152 °C, schmilzt wurde die Synthese des Propylen-verbrückten Bistriazoliumsalzes **16a** bei 155 °C durchgeführt (Schema 45). Das Xylylen-verbrückte Bistriazoliumsalz **17a** konnte bei etwas niedrigerer Temperatur hergestellt werden, denn das α,α' -Dichlor-*meta*-xylen ist mit einem Schmelzbereich von 33-35 °C sehr niedrigschmelzend (Schema 46).



Schema 45: Synthese des symmetrisch substituierten Bistriazoliumsalzes **16a** mit Propylen-Brücke und anschließender Salzmetathese zur Überführung ins Bis-hexafluorophosphat **16b**.

Die beiden Dihalogenidsalze **16a** und **17a** wurden jeweils in die Bis-hexafluorophosphatsalze **16b** und **17b** überführt, denn im Vergleich mit den Tosylaten besitzen diese durch das symmetrische PF₆-Anion bessere Kristallisationseigenschaften bei ebenfalls guter Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Die Bis-hexafluorophosphatsalze konnten zwar nicht als Kristalle erhalten werden, jedoch zeigen sie geringere Tendenzen, sich wie ionische Flüssigkeiten zu verhalten. Die Salzmetathese gelang normalerweise durch Zugabe von Hexafluorophosphorsäure zum Zwei-Phasen-System Dichlormethan/Wasser unter starkem Rühren innerhalb von 2 h, außer bei dem Bistriazoliumdibromid **16a**, bei dem der Austausch sehr langsam vorstättenging.



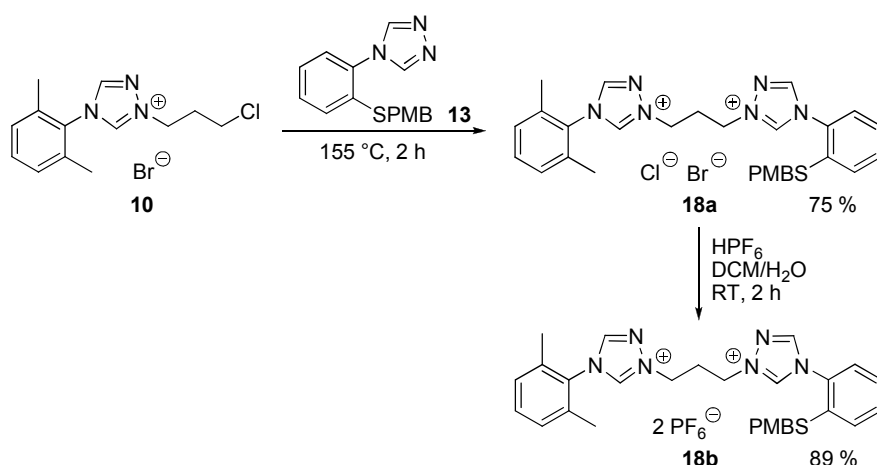
Schema 46: Synthese des symmetrisch substituierten Bistriazoliumsalzes **17a** mit *meta*-Xylylen-Brücke und anschließender Salzmetathese zur Überführung ins Bis-hexafluorophosphat **17b**.

Der Austausch der Halogenidgegenionen gegen Hexafluorophosphatanionen konnte nicht über ¹H- oder ¹³C-NMR verfolgt werden, aber über das Auftreten eines Septetts bei ca. -144 ppm im

^{31}P -NMR-Spektrum. Zudem zeigen die ESI-Massenspektren Peaks für das jeweilige Dikation mit einem Halogenid- bzw. Hexafluorophosphatanion. Im Gegensatz zu den Triazoliumsalzen mit Benzylschutzgruppe am Schwefelatom zeigen die Spektren zudem Peaks für Ionen, welche die *para*-Methoxybenzylgruppe verloren haben. Diese Abspaltung der Schutzgruppe unter den Bedingungen der relativ milden Elektrospray-Ionisationsmethode zeigt ihre labilere Bindung an die Thiofunktion.

4.4.3. Synthese von unsymmetrischen Bistriazoliumsalzen

Zur Synthese von unsymmetrisch substituierten Bistriazoliumsalzen sollte wieder das 4-(2,6-Dimethylphenyl)-1,2,4-*H*-triazol (**9**) als zweite Triazol-Einheit benutzt werden. Um das Propylenverbrückte Bistriazoliumsalz herzustellen, wurde das Monotriazoliumsalz **10** (s. 4.3.3) mit einem leichten Überschuss des schwefelfunktionalisierten Triazols **13** in der Schmelze umgesetzt (Schema 47).



Schema 47: Synthese des unsymmetrisch substituierten Bistriazoliumsalzes **18a** mit Propylen-Brücke und dessen Überführung in das Bishexafluorophosphat **18b**.

Das erhaltene Bromidchloridsalz **18a** wurde in das Bishexafluorophosphat **18b** überführt, um eine Mischung an Gegenionen zu verhindern sowie die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zu erhöhen. Das Bishexafluorophosphat **18b** konnte zudem kristallisiert und eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten werden (Abbildung 26). Die Festkörperstruktur bestätigt die Bildung eines unsymmetrisch substituierten Bistriazoliumsalzes. Auch die Anwesenheit von Hexafluorophosphat als Gegenion konnte bestätigt werden (in Abbildung 26 zur

besseren Übersichtlichkeit weggelassen). Zudem ist wieder die durch die *ortho*-Substituenten verursachte Verdrehung der Triazol- gegen die Phenylringe zu erkennen (124° bzw. 115°).

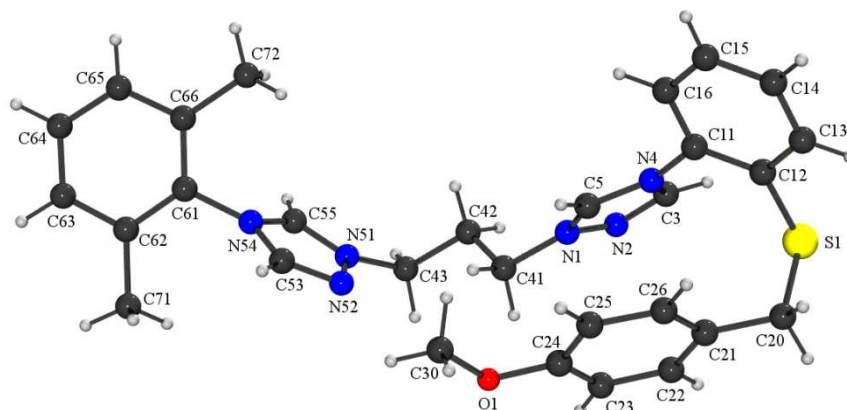
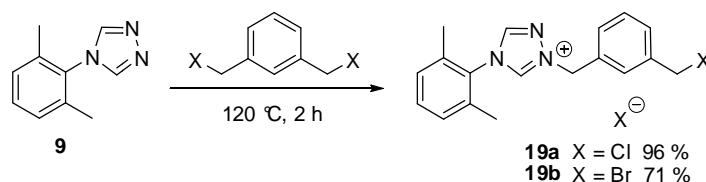


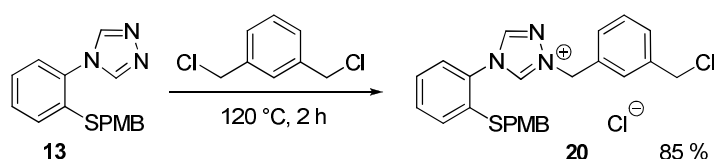
Abbildung 26: ORTEP-Diagramm von 4-[2-(4-Methoxybenzylthio)phenyl]-1-[3-[4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-*H*-triazol-1-ium-1-yl]propyl]-1,2,4-*H*-triazol-1-iumbishexafluorophosphat **18b** (ohne Anionen dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): N(1)-N(2), 1.375(3); N(2)-C(3), 1.299(4); C(3)-N(4), 1.373(3); N(4)-C(5), 1.339(3); C(5)-N(1), 1.311(3); N(51)-N(52), 1.366(3); N(52)-C(53), 1.304(4); C(53)-N(54), 1.369(4); N(54)-C(55), 1.340(3); C(55)-N(51), 1.308(3); N(1)-N(2)-C(3), 103.9(2); N(2)-C(3)-N(4), 111.6(2); C(3)-N(4)-C(5), 105.7(2); N(4)-C(5)-N(1), 107.6(2); C(5)-N(1)-N(2), 111.2(2); N(51)-N(52)-C(53), 103.9(2); N(52)-C(53)-N(54), 111.5(3); C(53)-N(54)-C(55), 105.7(2); N(54)-C(55)-N(51), 107.4(2); C(55)-N(51)-N(52), 111.4(2); C(5)-N(4)-C(11)-C(12), 123.70, C(55)-N(54)-C(61)-C(62), 114.79, C(12)-S(1)-C(20)-C(21), 67.03.

Es wurde versucht, auch das *meta*-Xylylen-verbrückte Bistriazoliumsalz herzustellen. Hier stand jedoch kein entsprechendes Dihalogenid mit unterschiedlichen Abgangsgruppen wie das 1-Brom-3-chlorpropan zur Verfügung. Um ein Monotriazoliumsalz als Baustein für eine zweite Substitution durch ein weiteres Triazol zu erhalten, wurde 4-(2,6-Dimethylphenyl)-1,2,4-*H*-triazol (**9**) mit einem zehnfachen Überschuss an α,α' -Dichlor-*meta*-xylen in der Schmelze bei 120 °C umgesetzt (Schema 48). Die erhaltene Schmelze wurde zerkleinert und in Diethylether gerührt, um überschüssiges Dihalogenid zu entfernen, welches aus der Lösung wieder gewonnen werden konnte. Das Monotriazoliumsalz **19a** wurde so einfach und in guter Ausbeute erhalten.



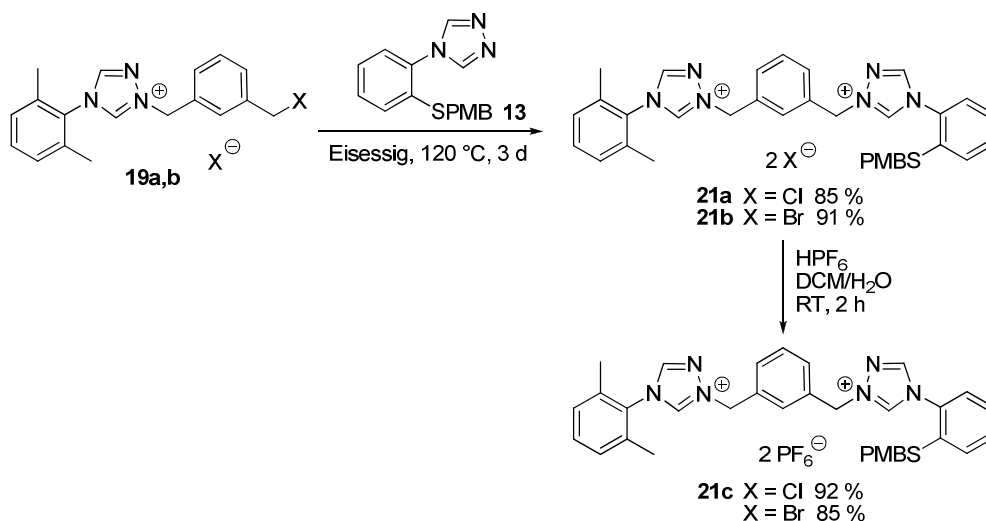
Schema 48: Synthese der Monotriazoliumsalze **19a** und **19b** als Bausteine für die Synthese unsymmetrischer *meta*-Xylylen-verbrückter Bistriazoliumsalze.

Analog konnte mit α,α' -Dibrom-*meta*-xylen das Bromidsalz **19b** synthetisiert werden. Dieses trägt ein Bromatom als Abgangsgruppe für eine weitere nukleophile Substitution und sollte deshalb etwas reaktiver bei der Synthese eines Bistriazoliumsalzes sein. Jedoch reagierten beide Monotriazoliumsalze nicht in der Schmelze mit dem schwefelfunktionalisierten Triazol **13**. Deshalb wurde dieselbe Route mit vertauschter Reihenfolge der beiden Triazole getestet und zunächst das Monotriazoliumsalz **20** des schwefelfunktionalisierten Triazols **13** hergestellt (Schema 49). Dies gelang in der Schmelze bei 120 °C mit einem zehnfachen Überschuss an Dihalogenid, jedoch nur mit dem α,α' -Dichlor-*meta*-xylen und nicht mit dem Dibromderivat.



Schema 49: Synthese des Monotriazoliumsalzes **20** aus dem schwefelfunktionalisierten Triazol **13**.

Das Monotriazoliumsalz **20** ließ sich jedoch auch nicht in der Schmelze mit dem 2,6-dimethylphenylsubstituierten Triazol **9** zum Bistriazoliumsalz umsetzen. Statt in der Schmelze besteht auch die Möglichkeit, Substitutionsreaktionen in Lösung durchzuführen. Deshalb wurde nach einem geeigneten Lösungsmittel gesucht, welches polar sein sollte, um geladene Übergangszustände bei der nukleophilen Substitution zu stabilisieren, und möglichst hochsiedend. Dabei stellte sich konzentrierte Essigsäure als Lösungsmittel der Wahl heraus.



Schema 50: Synthese der *meta*-Xylylen-verbrückten unsymmetrischen Bistriazoliumsalze **21a** und **21b** und deren Überführung in das Bis-hexafluorophosphat **21c**.

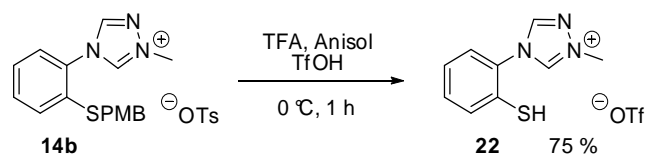
Bei 120 °C und einer Reaktionszeit von drei Tagen konnte ein vollständiger Umsatz der Monotriazoliumsalze **19a** und **19b** mit dem schwefelsubstituierten Triazol **13** zum Bistriazoliumsalz **21a** bzw. **21b** erreicht werden (Schema 50). So konnten das Dichlorid **21a** und das Dibromid **21b** erhalten werden, die beide in das Bishexafluorophosphat **21c** überführt wurden. Da die Syntheseroute über das Dibromid **21b** keine Vorteile gegenüber dem Dichlorid **21a** bietet, wurde zumeist α,α' -Dichlor-*meta*-xylen verwendet, welches billiger im Einkauf ist.

4.5. Synthese von Triazoliumsalzen mit entschützter Thiofunktion

4.5.1. Synthese des Monotriazoliumsalzes mit freier Thiolgruppe

Im nächsten Syntheseschritt sollte die *para*-Methoxybenzylschutzgruppe am Schwefel entfernt werden. Donorsubstituierte Benzyllderivate sind labiler gegen eine Acidolyse, denn die Donorsubstituenten stabilisieren dabei auftretende kationische Zwischenstufen. So kann die *para*-Methoxybenzylgruppe im Gegensatz zur Benzylgruppe durch Reaktion mit Trifluoressigsäure und einem Abfangreagenz wie Phenol oder Anisol entfernt werden.¹³⁹ Eine gängige Methode ist auch die Verwendung von Quecksilberacetat zur selektiven Entfernung einer PMB-Schutzgruppe am Schwefel, ohne Amino- oder Carbonsäureschutzgruppen anzugreifen.¹⁴⁰ Quecksilberionen müssen aber anschließend mit Schwefelwasserstoff als Quecksilbersulfid aus der Reaktionsmischung entfernt werden. Eine weitere milde Möglichkeit ist die Abspaltung der Schutzgruppe mit 3-Nitro-2-pyridinphenylsulfenylchlorid unter Bildung eines Disulfids, welches zum Thiol reduziert werden kann.¹³⁸

Es wurde zunächst versucht, die PMB-Schutzgruppe mit Trifluoressigsäure und Anisol als Abfangreagenz als einfachste der beschriebenen Methoden zu entfernen. Jedoch ist Trifluoressigsäure scheinbar nicht acide genug, um ein positiv geladenes Triazoliumsalz zu protonieren und dadurch eine weitere positive Ladung zu erzeugen. Deshalb wurde als sehr starke Säure zusätzlich Trifluormethansulfonsäure verwendet.¹⁴¹ Mit Trifluoressigsäure (50 eq) als Lösungsmittel und einem Überschuss an Trifluormethansulfonsäure (5 eq) und Anisol (5 eq) konnte bei 0 °C die PMB-Schutzgruppe des 1-Methyl-1,2,4-triazoliumtosylats **14b** entfernt werden, wobei das Triazoliumsalz **22** mit freier Thiolgruppe als Triflatsalz erhalten wurde (Schema 51).



Schema 51: Entfernung der *para*-Methoxybenzylschutzgruppe unter stark sauren Bedingungen.

Zur Reinigung wurde zunächst im Vakuum eingengt und das zurückbleibende rote Öl in Diethylether/Wasser aufgenommen. Dabei löste sich das Triazoliumsalz **22** in der wässrigen Phase und organische Verunreinigungen konnten durch Extrahieren mit Diethylether entfernt werden. Danach wurde das Triazoliumsalz **22** durch Ausschütteln mit Dichlormethan aus der wässrigen Phase extrahiert, wobei Säurereste in der wässrigen Phase zurückblieben, und durch Einengen der Lösung im Vakuum als hellgelber Feststoff erhalten. Bei Zugabe von Diethylether zu einer Lösung des Triazoliumsalzes **22** in Dichlormethan kristallisierte dieses in Form von farblosen feinen Nadeln aus, die sich zur Aufnahme einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eigneten. Die Festkörperstruktur bestätigt, dass die Schutzgruppe erfolgreich abgespalten wurde und nun eine freie SH-Gruppe vorliegt (Abbildung 27). Als Anion ist ein Triflation zu sehen. Die Ringebenen des Triazol- und des Phenylrings sind durch die *ortho*-ständige Thiolgruppe um 112° gegeneinander verdreht.

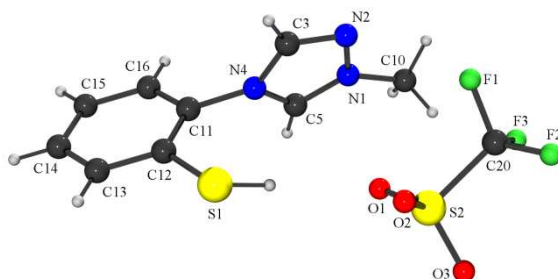


Abbildung 27: ORTEP-Diagramm von 4-(2-Thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-*H*-triazol-1-iumtriflat (**22**). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ($^\circ$): N(1)-N(2), 1.357(4); N(2)-C(3), 1.295(5); C(3)-N(4), 1.365(5); N(4)-C(5), 1.330(5); C(5)-N(1), 1.303(5); N(4)-C(11), 1.440(3); C(12)-S(1), 1.787(2); N(1)-N(2)-C(3), 104.3(3); N(2)-C(3)-N(4), 111.4(4); C(3)-N(4)-C(5), 105.4(3); N(4)-C(5)-N(1), 107.8(3); C(5)-N(1)-N(2), 111.1(3); C(5)-N(4)-C(11)-C(12), 111.9.

Auch das ^1H -NMR-Spektrum, aufgenommen in d_3 -Acetonitril, zeigt keine Signale mehr, die der PMB-Schutzgruppe zuzuordnen wären (Abbildung 28). Dafür liegt ein Singulett bei 4.3 ppm vor, das der SH-Funktion entspricht. Die beiden Protonen in 3- und 5-Position des Triazolrings werden bei 8.8 und 9.6 ppm beobachtet. Im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt sich die CF_3 -Gruppe des Triflatanions als Quartett bei 122.0 ppm. Die Signale der C3- und C5-Kohlenstoffatome des

Triazolrings liegen im Vergleich zum Protonenspektrum in umgekehrter Abfolge bei 145.3 und 143.8 ppm vor. Das ESI-Massenspektrum zeigt einen Peak für das Triazoliumkation sowie einen Peak für zwei Triazoliumkationen mit einem Triflatanion, wodurch die Anwesenheit eines Triflats als Gegenion nochmals bestätigt wird.

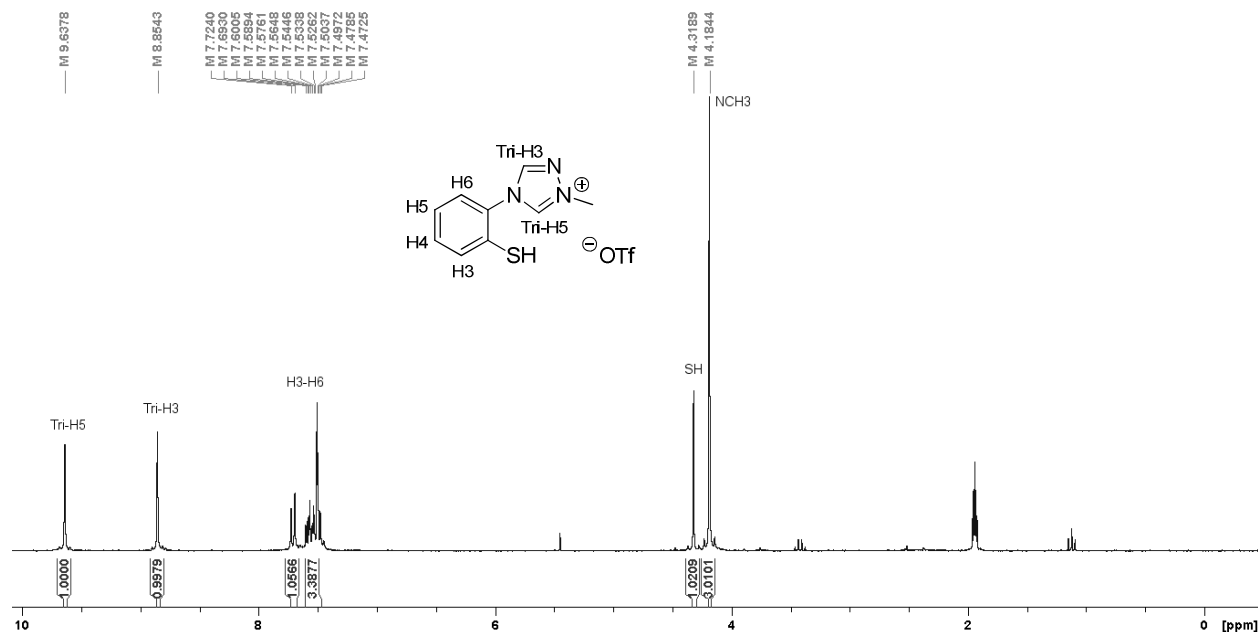
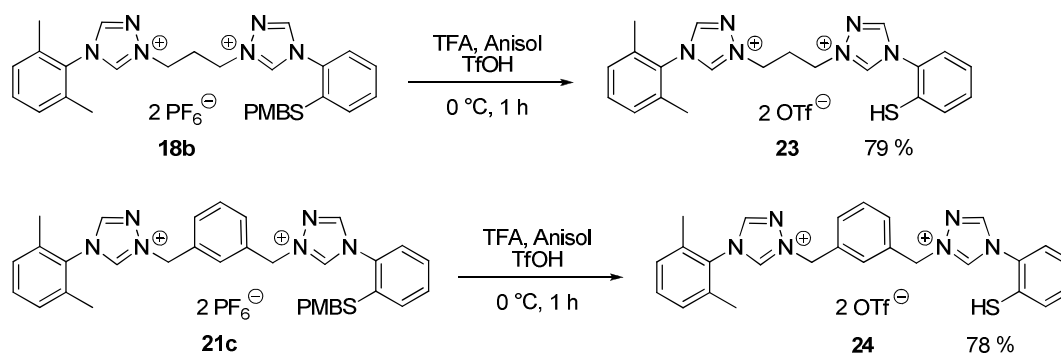


Abbildung 28: ¹H-NMR-Spektrum von 4-(2-Thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-*H*-triazol-1-iumtriflat (**22**) (aufgenommen in d₃-Acetonitril, bei 27 °C und 250.134 MHz).

4.5.2. Synthese der unsymmetrischen Bistriazoliumsalze mit freier Thiolgruppe

Nachdem das Monotriazoliumsalz **14b** erfolgreich entschützt werden konnte, wurde versucht, auch bei den Bistriazoliumsalzen die *para*-Methoxybenzylschutzgruppe unter stark sauren Bedingungen zu entfernen. Die unsymmetrischen Bistriazoliumsalze **18b** und **21c**, die nur eine Schwefelfunktion tragen, konnten mit Trifluoressigsäure/Trifluormethansulfonsäure analog zum Monotriazoliumsalz **14b** bei 0 °C innerhalb 1 h zu den Bistriazoliumsalzen **23** bzw. **24** mit freier Thiofunktion umgesetzt werden (Schema 52). Die eingesetzten Bis-hexafluorophosphatsalze wurden dabei in die Bistriflatsalze überführt. Die Aufarbeitung gestaltete sich etwas schwieriger, da die erhaltenen Salze nicht in Wasser löslich waren. Da bei der Aufarbeitung aber sowohl wasserlösliche wie auch organische Verunreinigungen abgetrennt werden mussten, wurde auch hier das nach Entfernung des Lösungsmittels erhaltene rote Öl in Diethylether/Wasser aufgenommen. Das Bistriazoliumsalz **23** bzw. **24** schied sich dabei als gelbes Öl zwischen den Phasen ab, welches im Laufe des Reinigungsvorgangs meist zu einem hellbraunen suspendierten Feststoff wurde. Die Suspension aus Wasser und Bistriazoliumsalz wurde mit Diethylether

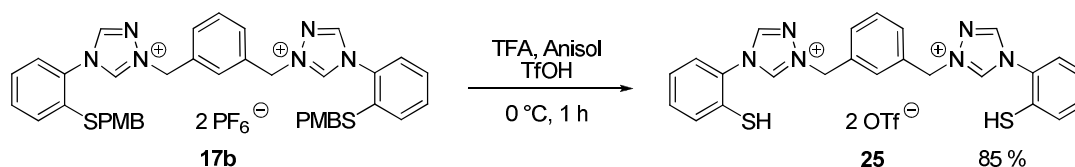
gewaschen, indem die organische Phase abpipettiert wurde. Anschließend wurde Dichlormethan und so viel Acetonitril zugegeben, bis sich das Bistriazoliumsalz gelöst hatte und sich zwei Phasen bildeten. Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und im Vakuum etwas eingengt. Durch Zugabe von Diethylether konnten die Bistriazoliumsalze **23** und **24** mit einer freien Thiolgruppe als kristalline Feststoffe ausgefällt werden. Die erhaltenen Kristalle waren jedoch zu klein für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.



Schema 52: Entschützung der Thiolgruppe der unsymmetrischen Bistriazoliumsalze **18b** und **21c** unter stark sauren Bedingungen.

4.5.3. Synthese der symmetrischen Bistriazoliumsalze mit freien Thiolgruppen

Die symmetrischen Bistriazoliumsalze **16b** und **17b** sollten analog zu Bistriazoliumsalzen mit zwei freien Thiolgruppen umgesetzt werden. Das *meta*-Xylylen-verbrückte Salz **17b** ließ sich durch die für die unsymmetrischen Bistriazoliumsalze **18b** und **21c** beschriebene Vorgehensweise entschützen und aufarbeiten (Schema 53). Das Produkt **25** konnte ebenfalls mit Diethylether ausgefällt werden, war jedoch nicht kristallin. Der Ersatz einer Dimethylphenylgruppe gegen die Thiophenolgruppe führte zu schlechteren Kristallisationseigenschaften, was auch schon bei den Vorläufersalzen beobachtet wurde.



Schema 53: Entschützung der Thiolgruppe des symmetrischen *meta*-Xylylen-verbrückten Bistriazoliumsalzes **17b** unter stark sauren Bedingungen.

Die Entschützung des symmetrischen Propylen-verbrückten Bistriazoliumsalzes **16b** gelang nach dieser Synthesevorschrift zunächst nicht. Nach einer Reaktionszeit von 1 h bei 0 °C entstand ein

Gemisch, welches das entschützte Produkt **26** zwar enthielt, aber nicht weiter aufgereinigt werden konnte. Es wurde herausgefunden, dass dieses Bistriazoliumsalz mit zwei freien Thiolgruppen das sich am schnellsten zersetzende der in dieser Arbeit hergestellten thiofunktionalisierten Substanzen ist. Die Reaktionszeit wurde auf 20 min bei 0 °C verkürzt und die Aufarbeitung leicht abgeändert, um das Salz **26** nur möglichst kurz in Lösung zu behalten (Schema 54).

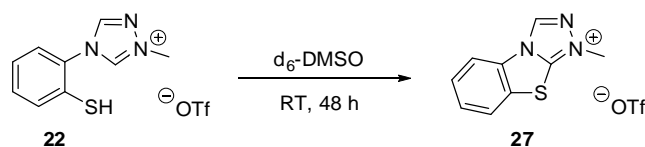


Schema 54: Entschützung der Thiolgruppe des symmetrischen Propylen-verbrückten Bistriazoliumsalzes **16b** unter stark sauren Bedingungen.

Das nach der Entfernung des Lösungsmittels erhaltene rote Öl wurde in Diethylether/Wasser aufgenommen. Das Bistriazoliumsalz **26** schied sich dabei als braunes Öl zwischen den Phasen ab. Die Wasser/Öl-Phase wurde mit Diethylether extrahiert, danach das Öl mit Wasser gewaschen. Das Öl wurde in Acetonitril gelöst und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das Bistriazoliumsalz **26** als brauner schaumiger Feststoff erhalten. Jedoch war das so erhaltene Produkt noch leicht verunreinigt und es konnte im Gegensatz zu den zuvor dargestellten thiofunktionalisierten Triazoliumsalzen keine richtige Elementaranalyse erhalten werden. Auch konnte dieses Bistriazoliumsalz nicht längere Zeit als Feststoff an Luft gelagert werden, ohne dass es sich zersetzte.

4.6. Oxidation thiofunktionalisierter Triazoliumsalze zu Benzothiazolen

Das thiofunktionalisierte Monotriazoliumsalz **22** zeigte sich ziemlich stabil gegenüber Oxidation durch Luft während der Aufarbeitung oder bei der Lagerung als Feststoff. Auch wenn es für NMR-spektroskopische Untersuchungen in Acetonitril gelöst wurde, zeigten sich innerhalb von 48 h keine Veränderungen in den Spektren. In Dimethylsulfoxid jedoch zeigte das ¹H-NMR-Spektrum eine schnelle Umwandlung des Thiols in eine neue Spezies. Es ist bekannt, dass Dimethylsulfoxid als mildes Oxidationsmittel auf Thiole wirkt.¹⁴² Anstatt mit der Bildung eines Disulfids, stimmen die experimentellen Daten mit der Oxidation des thio-substituierten Triazoliumsalzes **22** unter Ringschluss zum Benzothiazol **27** überein (Schema 55).



Schema 55: Oxidation des thiofunktionalisierten Triazoliumsalzes **22** zum Benzothiazol **27** durch DMSO.

In einem $^1\text{H-NMR}$ -Experiment wurde das thiofunktionalisierte Triazoliumsalz **22** unter einer Stickstoffatmosphäre in $\text{d}_6\text{-DMSO}$ gelöst. Nach 3 h bei Raumtemperatur wurden ca. 50 % des Thiophenols **22** zum Benzothiazol **27** oxidiert, nach 24 h mehr als 90 %. Dabei verschwindet im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das breite Signal der SH-Gruppe bei 6 ppm sowie das Signal des Protons an der 5-Position des Triazolrings (Abbildung 29).

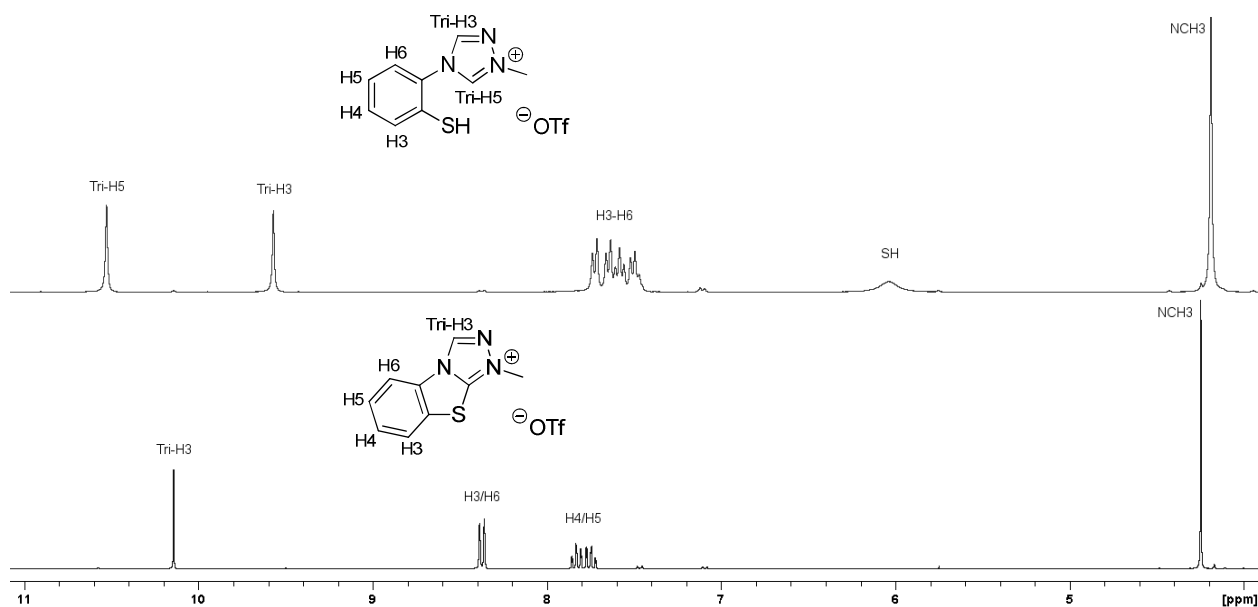
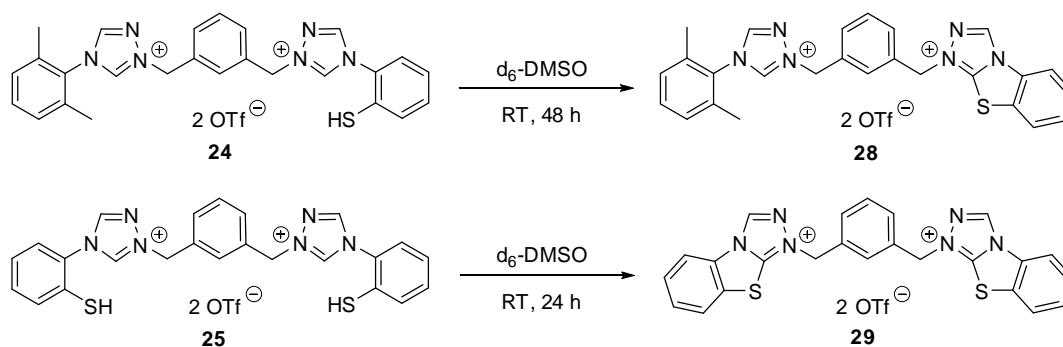


Abbildung 29: Oxidation des Thiophenols **22** zum Benzothiazol **27** durch Dimethylsulfoxid. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung nach 5 min (oben) und 48 h (unten) (aufgenommen in $\text{d}_6\text{-DMSO}$, bei 27 °C und 300.510 MHz).

Das Singulett des Protons in 3-Position des Triazolrings verschiebt sich deutlich Richtung Tieffeld von 9.6 zu 10.1 ppm. Die Phenylprotonen werden ebenfalls tieffeldverschoben, vor allem die Signale von H3/H6, die im Spektrum des Benzothiazols deutlich abgesetzt von H4/H5 erscheinen. Das ESI-Massenspektrum der $\text{d}_6\text{-DMSO}$ -Lösung zeigt einen Peak bei $m/z = 190.0$, der zum 1-Methyl-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium[2,1-*b*]benzothiazolkation gehört, welches eine um zwei atomare Masseneinheiten reduzierte Masse im Vergleich zum 4-(2-Thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-4*H*-triazol-1-iumkation besitzt.



Schema 56: Oxidation der thiofunktionalisierten *meta*-Xylylen-verbrückten Bistriazoliums Salze durch DMSO.

Diese Oxidation durch Dimethylsulfoxid konnte auch bei den Bistriazoliums Salzen beobachtet werden. So wurde das *meta*-Xylylen-verbrückte symmetrische und unsymmetrische Bistriazoliums Salz **25** bzw. **24** in einem $^1\text{H-NMR}$ -Experiment in d_6 -DMSO unter Stickstoffatmosphäre gelöst (Schema 56). Die Spektren zeigen ebenfalls eine Umwandlung der Thiophenole **24** und **25** in die Benzothiazole **28** und **29**. Auch die ESI-Massenspektren zeigen keine Bildung eines inter- oder, im Falle des symmetrischen Salzes möglichen, intramolekularen Disulfids.

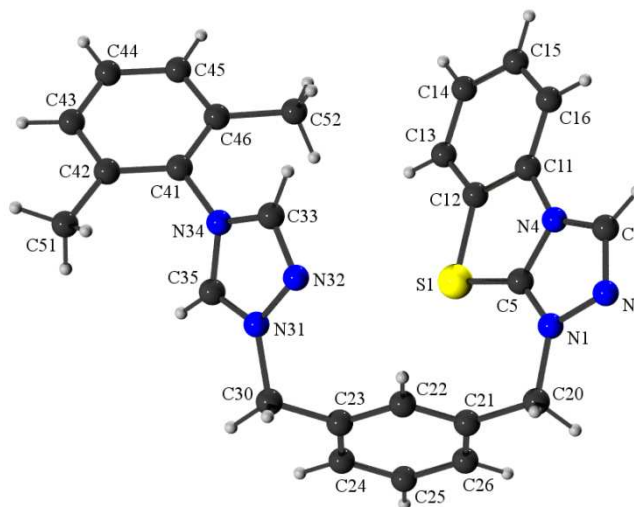


Abbildung 30: ORTEP-Diagramm von 1,1'-[1,3-Phenylendi(methylen)]-(1,2,4-triazol-1-ium[2,1-b]benzothiazol)-[4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-4H-triazol-1-ium]bistriflat (**28**) (ohne Anionen dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ($^\circ$): N(1)-N(2), 1.382(5); N(2)-C(3), 1.305(6); C(3)-N(4), 1.361(6); N(4)-C(5), 1.349(5); C(5)-N(1), 1.326(6); C(5)-S(1), 1.705(4); S(1)-C(12), 1.775(4); N(4)-C(11), 1.412(6); N(1)-N(2)-C(3), 104.7(4); N(2)-C(3)-N(4), 111.1(4); C(3)-N(4)-C(5), 106.9(4); N(4)-C(5)-N(1), 106.8(4); C(5)-N(1)-N(2), 110.5(3); S(1)-C(5)-N(4), 115.0(3); C(5)-N(4)-C(11), 113.6(3); N(4)-C(11)-C(12), 109.9(4); C(11)-C(12)-S(1), 112.9(3); C(12)-S(1)-C(5), 88.5(2); N(1)-C(5)-S(1)-C(12), 179.30; C(5)-N(1)-C(20)-C(21), 13.73; C(35)-N(31)-C(30)-C(23), 109.64; C(35)-N(34)-C(41)-C(42), 53.87.

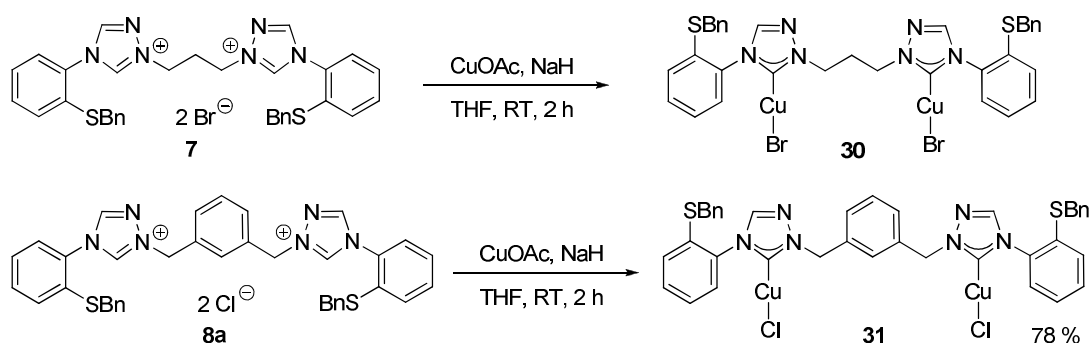
Im Falle des unsymmetrischen thiofunktionalisierten Bistriazoliums Salzes **24** wurde versucht, eine Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls aufzunehmen. Wegen Ausfall eines Diffrakto-

mers wurde der Einkristall erst nach mehreren Wochen Lagerung in einer Dichlormethan/Diethylether-Lösung (ohne Schutzgas) vermessen. Die Festkörperstruktur ergab, dass das Thiophenol **24** vermutlich durch Luftsauerstoff zum Benzothiazol **28** oxidiert wurde (Abbildung 30). Sie zeigt eine planare Anordnung der drei Ringe des Benzothiazolsystems, im Gegensatz zu der beobachteten Verdrehung des Triazol- und des Phenylrings im Thiophenol (s. Abbildung 27).

4.7. Synthese von Übergangsmetall-Komplexen

4.7.1. Synthese von Dikupfer-Komplexen mit Bis(NHC-Thioether)-Liganden

Bevor eine Entschützung zu den Triazoliumsalzen mit freier Thiolgruppe erfolgreich durchgeführt werden konnte, wurde untersucht, ob sich die schwefelfunktionalisierten Triazoliumsalze generell als NHC-Vorläufer eignen. Dazu sollten die symmetrischen Bistriazoliumsalze mit Benzylschutzgruppe mit einem Kupfer(I)salz umgesetzt werden in Anlehnung zu im Arbeitskreis bereits synthetisierten Bisimidazolinyldikupfer(I)-Komplexen.¹³⁰ Nach dem Test verschiedener Kupfer(I)quellen sowie verschiedener Basen zur Deprotonierung der 5-Position des Triazoliumrings, stellte sich Kupfer(I)acetat in Kombination mit Natriumhydrid als geeignet heraus. Dabei wurden die Triazoliumsalze und Natriumhydrid in THF suspendiert. Durch das Entweichen von Wasserstoff wird die heterogene Reaktion vorangetrieben. So konnten aus den symmetrischen Propylen- bzw. *meta*-Xylylen-verbrückten Bistriazoliumdihalogeniden **7** und **8a** mit Benzylschutzgruppe die entsprechenden Dikupferhalogenid-Komplexe **30** bzw. **31** dargestellt werden (Schema 57). Aus den THF-Lösungen wurden die Dikupfer-Komplexe mit Diethylether als amorphe farblose Feststoffe ausgefällt.



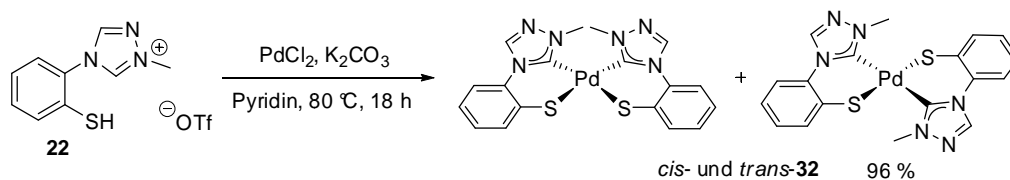
Schema 57: Synthese der Dikupferhalogenid-Komplexe **30** und **31** aus den symmetrischen Bistriazoliumsalzen **7** bzw. **8a** mit Benzylschutzgruppe.

Im Falle des Chlorid-Komplexes **31** konnte so das Produkt in hoher Reinheit und guten Ausbeuten erhalten werden. Der Bromid-Komplex **30** war dagegen noch verunreinigt und konnte nicht weiter aufgereinigt werden. In den ^1H -NMR-Spektren ist die Bindung des Triazolylidens an das Kupfer(I)zentrum durch das Verschwinden des Singuletts des Protons in 5-Position des Triazolrings zu erkennen. Die ^{13}C -NMR-Spektren zeigen ein deutlich tieffeldverschobenes Signal bei 178 ppm, welches dem Carben-Kohlenstoff zuzuordnen ist.¹⁴³ In den ESI-Massenspektren wurde jeweils ein Peak eines Monokations mit der Masse des Komplexes minus der Halogenidanionen und minus ein Kupferatom detektiert. Es konnten keine Hinweise für eine Bindung des Schwefelatoms der Thioethergruppe an das Metallzentrum gefunden werden.

4.7.2. *Synthese von Übergangsmetall-Komplexen mit (NHC-Thiolato)-Liganden*

Das thiofunktionalisierte Monotriazoliumsalz **22** sollte nach Deprotonierung auf seine Eigenschaften als C,S-Chelatligand für Übergangsmetalle untersucht werden.¹⁴⁴ Zunächst wurde versucht, den Liganden an Kupfer(I) zu binden. Bei der Reaktion mit Kupfer(I)acetat und Natriumhydrid analog zur Synthese der Dikupferhalogenid-Komplexe **30** und **31** konnte jedoch kein (NHC-thiolato)kupfer(I)-Komplex erhalten werden. Das ESI-Massenspektrum der Reaktionsmischung zeigte Cluster aus Kupfer(I)ionen und Ligandmolekülen, was auf die Bildung von Oligomeren durch verbrückende Thiolato-Liganden hindeutet. Durch Zugabe eines Hilfsliganden wie Triphenylphosphan oder eines Überschusses an Ligand wurde versucht, dies zu verhindern, jedoch konnten keine definierten Kupfer(I)-Komplexe erhalten werden. Auch entsprechende Versuche mit Dimethylsulfid-Gold(I)chlorid führten nicht zur Isolation von (NHC-thiolato)gold(I)-Komplexen.

Eine erfolgreiche Umsetzung mit einem Übergangsmetall gelang nach einer Vorschrift zur Synthese von Palladium-PEPPSI-Komplexen (PEPPSI = pyridine-enhanced precatalyst preparation stabilization and initiation).¹⁴⁵ So konnte durch Reaktion von zwei Äquivalenten des Triazoliumtriflats **22** mit Palladium(II)chlorid und einem Überschuss an Kaliumcarbonat als Base in Pyridin bei 80 °C über Nacht der Bis(NHC-thiolato)palladium(II)-Komplex **32** synthetisiert werden (Schema 58). Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Dichlormethan/Isopropanol 30:1).



Schema 58: Synthese des quadratisch-planaren Palladium(II)-Komplexes **32** mit zwei (NHC-Thiolato)-Liganden als *cis/trans*-Gemisch.

Der quadratisch-planare Palladium-Komplex **32** wurde in guter Ausbeute als Gemisch der beiden *cis*- und *trans*-Isomere erhalten. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die Diastereomere in einem Verhältnis von 2:1 (Abbildung 31). Die beiden Signalsätze sind deutlich voneinander separiert, z.B. erscheinen die Signale der Methylgruppen bei 3.54 und 4.11* ppm (* bezeichnet hierbei immer das anteilmäßig geringere Isomer).

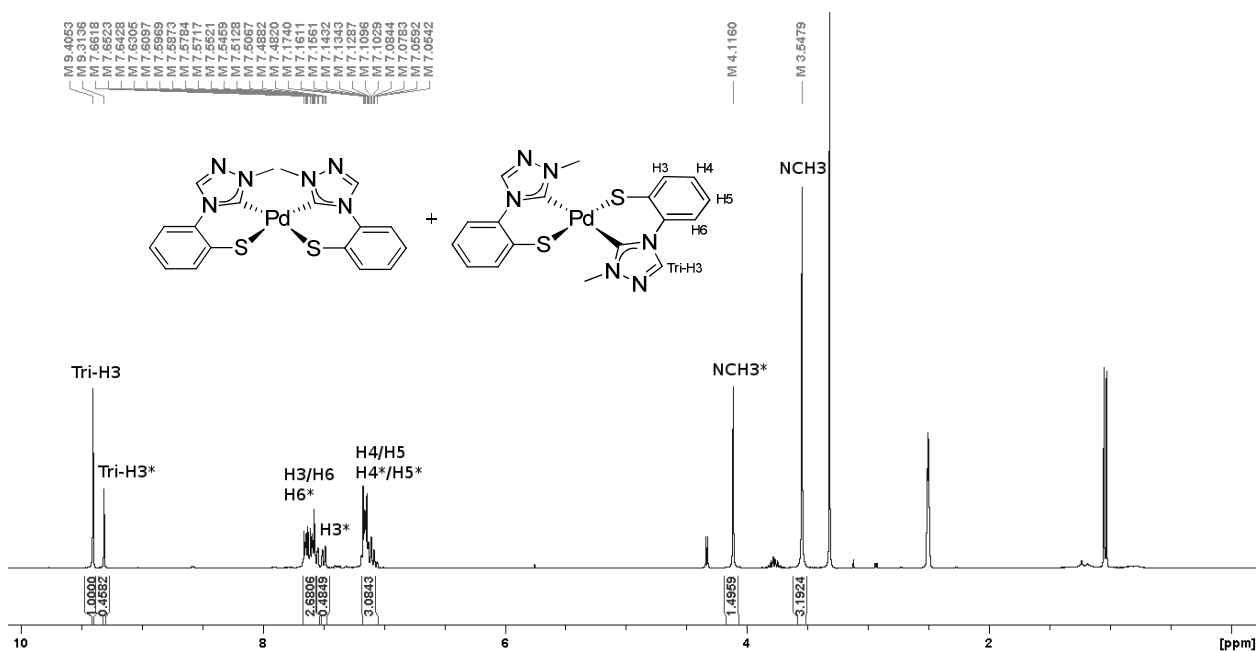
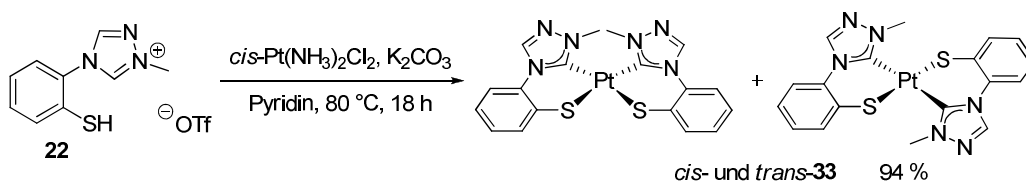


Abbildung 31: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Komplexes Bis[4-(2-thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-*H*-triazolyliden]palladium(II) (**32**) als *cis/trans*-Gemisch (aufgenommen in $\text{d}_6\text{-DMSO}$, bei 27 °C und 300.510 MHz). Der Asterisk kennzeichnet bei der Zuordnung der Signale das in geringerem Anteil vorliegende Isomer.

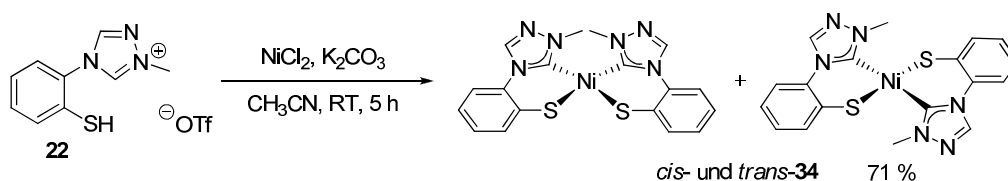
Das Proton in 5-Position des Triazolrings ist durch die Deprotonierung und Koordination an das Metallzentrum nicht mehr im Spektrum zu beobachten. Das verbleibende Triazolproton erscheint bei 9.31* bzw. 9.41 ppm. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sind zwei Signale bei 169.6 und 171.8* ppm zu sehen, die den Carben-Kohlenstoffatomen zuzuordnen sind.¹⁴⁶ Das ESI-Massenspektrum zeigt Peaks für Monokationen, die dem neutralen Palladium-Komplex mit einem Proton, Natrium- oder Kaliumion entsprechen.

Analog zum Palladium-Komplex **32** wurde der Platin-Komplex **33** synthetisiert. Allerdings musste statt Platin(II)chlorid das etwas reaktionsfreudigere *cis*-Diamindichloroplatin(II) eingesetzt werden (Schema 59). So wurde der quadratisch-planare Bis(NHC-thiolato)platin(II)-Komplex **33** nach säulenchromatographischer Reinigung ebenfalls als Gemisch der beiden Isomere im Verhältnis 2:1 erhalten. Die NMR-Spektren sowie das ESI-Massenspektrum sind vergleichbar zum Palladium-Komplex **32**. Das ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt das Vorhandensein einer Pt-C_{Carben}-Bindung mit Signalen bei 160.7 und 167.5* ppm.⁴⁵



Schema 59: Synthese des quadratisch-planaren Platin(II)-Komplexes **33** mit zwei (NHC-Thiolato)-Liganden als *cis*-/*trans*-Gemisch.

Als letzter Vertreter dieser Nebengruppe sollte auch Nickel als Zentralmetall verwendet werden. Dies gelang durch Reaktion von wasserfreiem Nickel(II)chlorid mit zwei Äquivalenten des Triazoliumsalzes **22** und einem Überschuss an Kaliumcarbonat als Base in Acetonitril bei Raumtemperatur (Schema 60). Dabei fiel während der Reaktion der Bis(NHC-thiolato)nickel(II)-Komplex **34** als orangefarbener Feststoff aus. Nach 5 h wurde die Mischung eingeeengt und der Rückstand mit Wasser gewaschen um Reste an Kaliumcarbonat zu entfernen.



Schema 60: Synthese des quadratisch-planaren Nickel(II)-Komplexes **34** mit zwei (NHC-Thiolato)-Liganden als *cis*-/*trans*-Gemisch.

Der Nickel-Komplex **34** löste sich nur gut in Dimethylsulfoxid und konnte aus einer konzentrierten DMSO-Lösung durch Zugabe von Ethanol als orangefarbene kleine Nadeln kristallisiert werden. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt die beiden Diastereomere diesmal in einem Verhältnis von 8:1, d.h. ein Isomer wird deutlich bevorzugt ausgebildet. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind zwei Signale dicht beieinander bei 170.7 und 170.8* ppm zu erkennen, die den beiden Kohlenstoffatomen Ni-C_{Carben} entsprechen.^{65a} Die erhaltenen Kristalle eigneten sich für die

Aufnahme einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. Da nur das *cis*-Isomer des Nickel-Komplexes **34** identifiziert werden konnte (Abbildung 32), ist dieses wahrscheinlich das dominierende Diastereomer in den NMR-Spektren. Ein Nickel(II)-Komplex, der zwei aminofunktionalisierte NHC-Liganden trägt, besitzt eine ähnliche Struktur und wurde nur in seiner *cis*-Konfiguration erhalten,¹⁴⁷ genau wie der Bis(NHC-thiolato)nickel(II)-Komplex, der von Sellmann *et al.* synthetisiert wurde (s. Schema 21, Abschnitt 3.2.3).

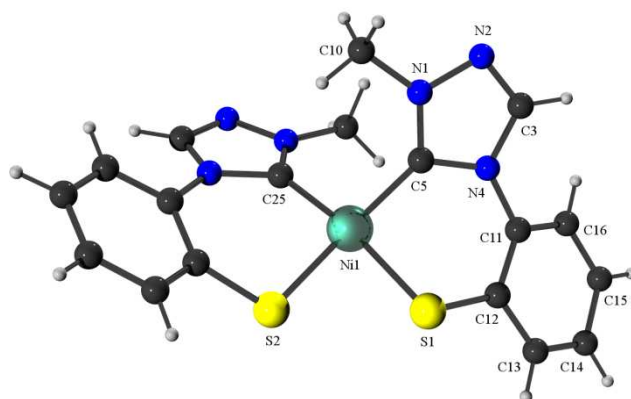


Abbildung 32: ORTEP-Diagramm von *cis*-Bis[4-(2-thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-*H*-triazolylden]nickel(II) (**34**). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): Ni(1)-C(5), 1.874(7); Ni(1)-C(25), 1.885(7); Ni(1)-S(1), 2.1855(18); Ni(1)-S(2), 2.1820(18); C(5)-Ni(1)-S(1), 90.4(2); C(25)-Ni(1)-S(2), 91.2(2); C(5)-Ni(1)-C(25), 96.3(3); C(5)-Ni(1)-S(2), 164.7(2); N(1)-C(5)-N(4), 102.1(6), C(5)-N(4)-C(11)-C(12), 30.43.

Die Bindungslängen Ni(1)-C(5) (1.87 Å) und Ni(1)-C(25) (1.89 Å) sind charakteristisch für Nickel(II)-Carben-Komplexe.¹⁴⁸ Die merklich längeren Ni-S-Bindungen (2.19 und 2.18 Å) sind vergleichbar mit in der Literatur beschriebenen Bindungslängen in NHC-Thiolato-Nickel(II)-Komplexen.^{98c} Die Festkörperstruktur zeigt eine quadratisch-planare Anordnung um das Metallzentrum mit einem Winkel C(5)-Ni(1)-S(1) von 90°. Die Ebenen des Triazol- und des Phenylrings sind um 30° gegeneinander verdreht, um eine sterische Hinderung der Methylgruppen zu vermeiden und dadurch eine Koordination der beiden Liganden zu vereinfachen.

Durch Umkristallisieren aus heißem Acetonitril konnten auch von den Palladium- und Platin-Komplexen **32** und **33** Kristalle erhalten werden. Dabei bildeten beide Isomere Kristalle, von denen jeweils eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden konnte (Pd-Komplex **32**: Abbildung 33, Pt-Komplex **33**: Abbildung 34). Die Bindungslängen M(1)-C(5) sowie M(1)-S(1) in den Pd(II)- und Pt(II)-Komplexen **32** und **33** sind zueinander ähnlich, aber aufgrund des größeren Radius des Zentralatoms merklich länger als im Ni(II)-Komplex **34**. Daraus resultiert außerdem eine leichte Deformation der quadratisch-planaren Geometrie, denn die Winkel C(5)-M(1)-S(1) sind kleiner als 90°. Die Ebenen der Triazol- und Phenylringe sind stärker gegeneinander

verdreht ($33\text{--}37^\circ$) als im Nickel-Analogon, was die Flexibilität des Liganden demonstriert. In den *trans*-Diastereomeren stehen die Triazolringe der NHC-Liganden zueinander koplplanar.

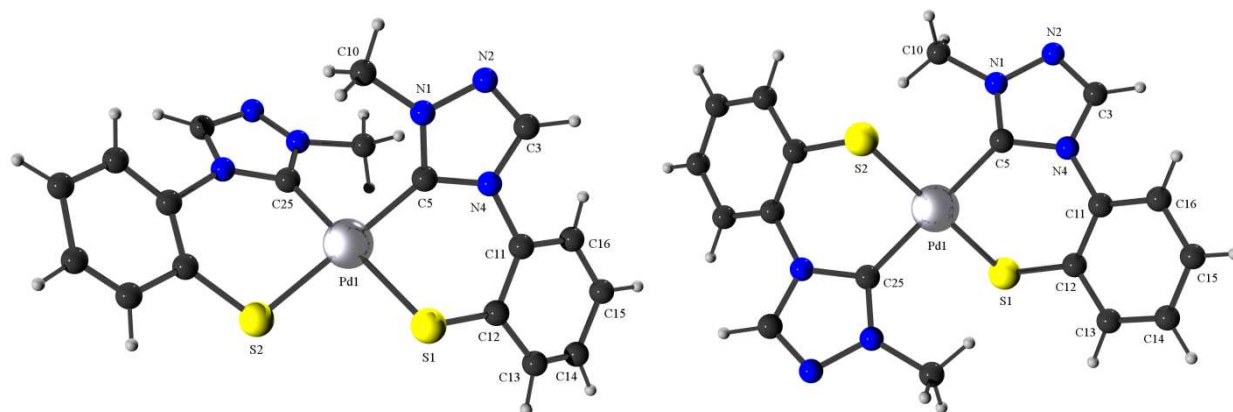


Abbildung 33: Links: ORTEP-Diagramm von *cis*-Bis[4-(2-thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-*H*-triazolylyden]palladium(II) (*cis*-**32**). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ($^\circ$): Pd(1)-C(5), 1.96(2); Pd(1)-C(25), 2.030(17); Pd(1)-S(1), 2.319(7); Pd(1)-S(2), 2.316(6); C(5)-Pd(1)-S(1), 84.8(7); C(25)-Pd(1)-S(2), 88.1(5); C(5)-Pd(1)-C(25), 95.3(8); C(5)-Pd(1)-S(2), 171.9(7); N(1)-C(5)-N(4), 99.1(19), C(5)-N(4)-C(11)-C(12), 32.75. Rechts: ORTEP-Diagramm von *trans*-Bis[4-(2-thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-*H*-triazolylyden]palladium(II) (*trans*-**32**). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ($^\circ$): Pd(1)-C(5), 2.0056(18); Pd(1)-S(1), 2.3319(5); C(5)-Pd(1)-S(1), 84.13(5); C(25)-Pd(1)-S(1), 95.87(5); C(5)-Pd(1)-C(25), 180.00(2); N(1)-C(5)-N(4), 102.72(15), C(5)-N(4)-C(11)-C(12), 37.14.

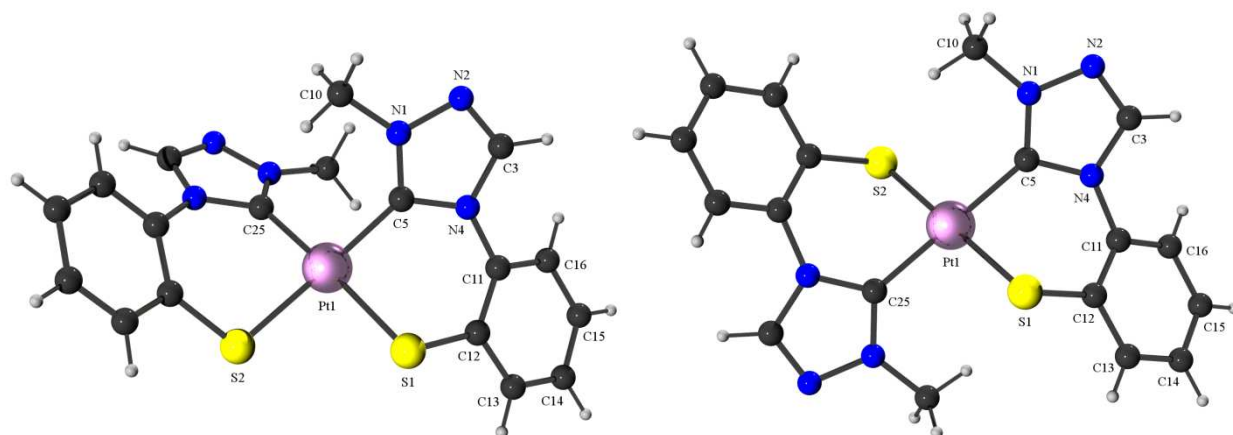


Abbildung 34: Links: ORTEP-Diagramm von *cis*-Bis[4-(2-thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-*H*-triazolylyden]platin(II) (*cis*-**33**). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ($^\circ$): Pt(1)-C(5), 1.975(5); Pt(1)-C(25), 1.970(5); Pt(1)-S(1), 2.3208(13); Pt(1)-S(2), 2.3334(13); C(5)-Pt(1)-S(1), 88.23(14); C(25)-Pt(1)-S(2), 87.89(14); C(5)-Pt(1)-C(25), 94.70(19); C(5)-Pt(1)-S(2), 170.71(16); N(1)-C(5)-N(4), 103.3(4), C(5)-N(4)-C(11)-C(12), 33.09. Rechts: ORTEP-Diagramm von *trans*-Bis[4-(2-thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-*H*-triazolylyden]platin(II) (*trans*-**33**). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel ($^\circ$): Pt(1)-C(5), 2.013(2); Pt(1)-S(1), 2.3225(7); C(5)-Pt(1)-S(1), 84.56(7); C(5)-Pt(1)-S(2), 95.44(7); C(5)-Pt(1)-C(25), 179.999(1); N(1)-C(5)-N(4), 103.1(2), C(5)-N(4)-C(11)-C(12), 33.84.

Da die NMR-Spektren der Komplexe sehr ähnlich zueinander sind, wurde vermutet, dass wie beim Ni(II)-Komplex **34** auch beim Pd(II)- und Pt(II)-Komplex **32** bzw. **33** das *cis*-Isomer jeweils das dominierende Isomer ist. Im Falle des Pt(II)-Komplexes **33** konnten Kristalle des *trans*-Isomers selektiv abgetrennt werden (die Identität wurde anhand der Elementarzelle

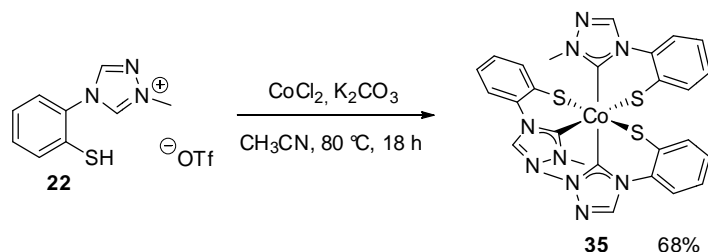
überprüft). Das ^1H -NMR-Spektrum dieser Kristalle stimmt mit den Signalen der anteilmäßig geringeren Spezies überein und bestätigt so, dass das *cis*-Isomer das bevorzugt gebildete Isomer darstellt. Das höhere Dipolmoment und die erzeugte sterische Hinderung destabilisieren die *cis*-Komplexe. Eine Erklärung für ihre energetische Bevorzugung kann in den elektronischen Eigenschaften der Liganden gefunden werden. Ein Triazolyliden-Ligand ist ein schwacher π -Akzeptor, der elektronisch einen Thiolato- σ -Donor in *trans*-Position bevorzugt.

In Tabelle 2 sind die chemischen Verschiebungen der ^{13}C -NMR Carben-Signale der *cis*- und *trans*-Diastereomere der Nickel-, Palladium- und Platin-Komplexe aufgeführt. Das Carben-Signal des *trans*-Isomers ist generell stärker tieffeldverschoben als das des *cis*-Isomers bei gleichem Zentralmetall.¹⁴⁹ Die Unterschiede in der chemischen Verschiebung zwischen den beiden Isomeren steigt in der Reihe $\text{Ni} < \text{Pd} < \text{Pt}$ an. Das Rückbindungsvermögen der Metalle der Nickel-Triade in der Oxidationsstufe II folgt der gleichen Reihenfolge.¹⁵⁰ Die elektronische Zugänglichkeit der besetzten 5 d-Orbitale des Platins kann relativistischen Effekten zugeschrieben werden.¹⁵¹ Das stärkere Rückbindungsvermögen von Platin spiegelt sich in der relativen Verkürzung der Pt-C-Bindungslänge um 4 pm im *cis*-Komplex im Vergleich zum *trans*-Komplex wider. Im Falle von Palladium könnte es sich um eine analoge aber geringere Verkürzung um 1 pm der Pd-C-Bindungslänge handeln. Diese Daten sind proportional zu den Differenzen zwischen den *cis*- und *trans*-Carben-Verschiebungen von 2.2 ppm für Palladium und 6.8 ppm für Platin. Diese spektroskopischen und strukturellen Variationen geben die Bevorzugung einer elektronischen Wechselwirkung eines Thiolato- σ -Donors mit einem NHC- π -Akzeptor in *trans*-Position wieder.

Tabelle 2: Korrelation der ^{13}C -NMR Carben-Verschiebungen mit den Bindungslängen $\text{M}-\text{C}_{\text{Carben}}$ der *cis*- und *trans*-Isomere der Bis(NHC-Thiolato)-Komplexe **32-34**.

Verbindung	Daten	<i>cis</i> -Isomer	<i>trans</i> -Isomer	Δ (<i>cis/trans</i>)
Ni-Komplex 34	δ (C_{Carben}) [ppm]	170.7	170.8	0.1
	d ($\text{Ni}-\text{C}_{\text{Carben}}$) [\AA]	1.874(7)/1.885(7)	---	---
Pd-Komplex 32	δ (C_{Carben}) [ppm]	169.6	171.8	2.2
	d ($\text{Pd}-\text{C}_{\text{Carben}}$) [\AA]	1.96(2)/2.030(17)	2.0056(18)	0.01
Pt-Komplex 33	δ (C_{Carben}) [ppm]	160.7	167.5	6.8
	d ($\text{Pt}-\text{C}_{\text{Carben}}$) [\AA]	1.975(5)/1.970(5)	2.013(2)	0.04

Die Synthesestrategie konnte auch auf Cobalt als Zentralmetall ausgeweitet werden, von dem bekannt ist, dass es NHC-Komplexe in den Oxidationsstufen I-III ausbildet.¹⁵² Als Ausgangsmaterial wurde wasserfreies Cobalt(II)chlorid verwendet, das mit einem leichten Überschuss des Triazoliumsalszes **22** sowie Kaliumcarbonat als Base in Acetonitril über Nacht auf 80 °C erhitzt wurde (Schema 61).



Schema 61: Synthese des oktaedrischen Cobalt(III)-Komplexes **35**, der drei (NHC-Thiolato)-Liganden trägt.

Dabei entstand eine dunkelrote Lösung, die von überschüssiger Base abfiltriert wurde. Der nach Einengen der Lösung erhaltene rote Feststoff wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Dichlormethan/Isopropanol 30:1) und anschließend aus heißem Acetonitril umkristallisiert, um den Cobalt-Komplex **35** in Form von dunkelroten Kristallen zu erhalten.

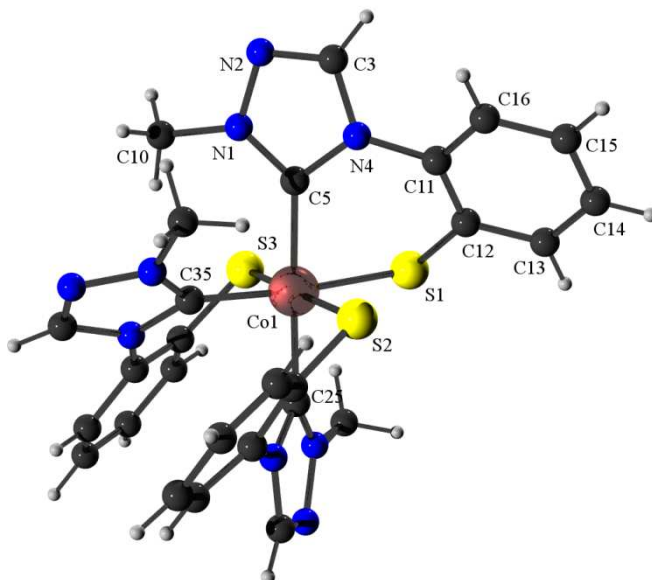


Abbildung 35: ORTEP-Diagramm von *mer*-Tris[4-(2-thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-*H*-triazolyli]cobalt(III) (**35**). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): Co(1)-C(5), 1.946(3); Co(1)-C(25), 1.969(3); Co(1)-C(35), 1.918(3); Co(1)-S(1), 2.2992(10); Co(1)-S(2), 2.2967(10); Co(1)-S(3), 2.2865(10); C(5)-Co(1)-S(1), 84.66(10); C(5)-Co(1)-S(2), 92.48(11); C(5)-Co(1)-S(3), 89.74(11); C(5)-Co(1)-C(35), 91.45(14); C(5)-Co(1)-C(25), 176.23(14); N(1)-C(5)-N(4), 101.5(3), C(5)-N(4)-C(11)-C(12), 29.92.

Eine Röntgenstrukturanalyse dieser Kristalle zeigt den Co(III)-Komplex **35** als neutralen oktaedrischen Komplex mit einer meridionalen Ausrichtung der drei C,S-Chelatliganden in Bezug auf die Anordnung der Schwefelatome (Abbildung 35). Die Winkel zwischen Co(1), C(5) und jedem der drei Schwefelatome sind fast 90° und der Winkel C(5)-Co(1)-C(25) beschreibt mit 176° eine nahezu lineare Anordnung. Der Diederwinkel zwischen den Ebenen des Triazol- und des Phenylrings entspricht dem Winkel im quadratisch-planaren Bis(NHC-thiolato)-nickel(II)-Komplex **34**, denn sie beinhalten beide ein Metallzentrum mit gleich großem Radius. Die zwei Co-C-Bindungslängen Co(1)-C(5) und Co(1)-C(25) differieren mit 1.95 und 1.97 Å nur wenig, während die Bindungslänge Co(1)-C(35) mit 1.92 Å etwas kürzer ist, was die nicht-symmetrische Anordnung der drei C,S-Liganden und den unterschiedlichen *trans*-Effekt eines NHC- und eines Thiolato-Liganden widerspiegelt. Die Bindungslängen der drei Co-S-Bindungen sind mit 2.30, 2.30 und 2.29 Å recht ähnlich und liegen innerhalb des für Thiolato-Co(III)-Bindungen erwarteten Bereichs.¹⁵³

Die NMR-Spektren sind im Einklang mit der nicht-symmetrischen Koordination der drei NHC-Thiolato-Liganden im Cobalt-Komplex **35**. Sie weisen drei Signalsätze für die Liganden im Verhältnis 1:1:1 auf (Abbildung 36). Die Signale sind dabei deutlich voneinander abgesetzt, z.B. liegen die Signale der Triazolprotonen im ^1H -NMR-Spektrum bei 8.67, 8.83 und 9.35 ppm. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei 177.2 und 179.8 ppm, die den Kohlenstoffatomen Co-C_{Carben} zugeordnet werden können.¹⁵⁴

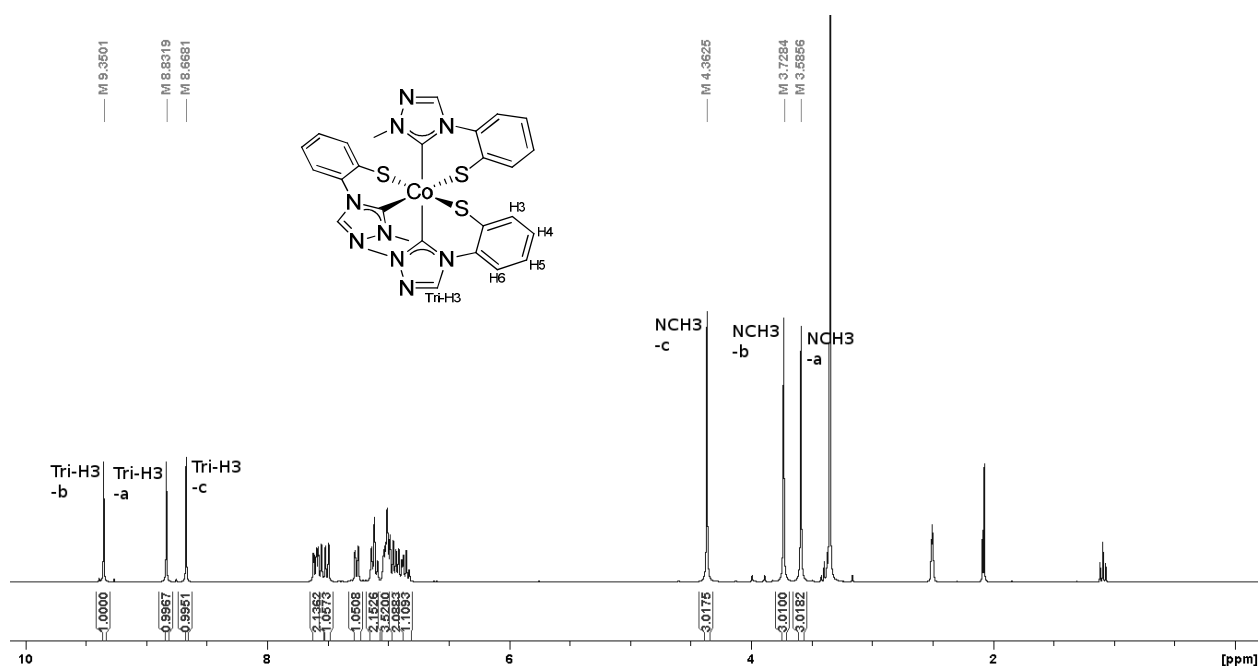


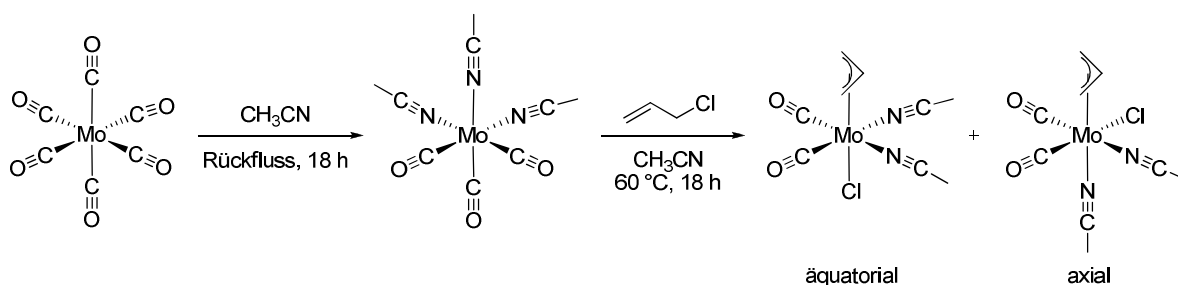
Abbildung 36: ^1H -NMR-Spektrum des *mer*-Tris[4-(2-thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-*H*-triazolylden]cobalt(III)-Komplexes **35** (aufgenommen in d_6 -DMSO, bei 27°C und 300.080 MHz).

Auch das ESI-Massenspektrum stimmt mit der Bildung eines neutralen Tris(NHC-thiolato)-cobalt(III)-Komplexes überein. Das Spektrum zeigt Peaks für Monokationen, die dem Komplex mit einem Proton, einem Natrium- oder Kaliumion entsprechen. Die Oxidation des eingesetzten Cobalt(II) zu Cobalt(III) erschien zunächst unerwartet, doch in der Literatur ist bekannt, dass Co(II)-Komplexe mit NHC-Liganden leicht zu Co(III) oxidiert werden.¹⁵⁴⁻¹⁵⁵ Die Synthese wurde zwar unter Schutzgas durchgeführt, jedoch können Spuren von Luft, die zu einer Oxidation führen, nicht ausgeschlossen werden. Eventuell wurde auch der Ligand durch Co(II) reduziert, denn die Reaktion verlief am besten mit einem leichten Überschuss (4 eq) an Triazoliumsalz.

Nachdem der C,S-Chelatligand erfolgreich an die späten Übergangsmetalle Nickel, Palladium, Platin und Cobalt gebunden werden konnte, wurde versucht, den (NHC-Thiolato)-Liganden auch an das Metall Ruthenium zu binden. Es standen im Arbeitskreis mehrere Ruthenium(II)-Vorläufer zur Verfügung.¹⁵⁶ Jedoch gelang mit keinem der Komplexe $\text{Ru}(\text{cod})(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Cl}_2$, $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymol})]_2$, $\text{Ru}(\text{dmsO})_6\text{OTf}_2$ oder $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_7\text{H}_6)\text{Cl}_2$ (Grubb I-Katalysator) in Kombination mit verschiedenen Basen (Kaliumcarbonat, Cäsiumcarbonat, Natriumacetat, Kalium-*tert*-butanolat) eine Isolation eines (NHC-thiolato)ruthenium(II)-Komplexes. Auch eine Transmetallierung des Liganden vom Bis(NHC-thiolato)nickel(II)-Komplex **34** auf $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymol})]_2$ war nicht möglich.¹⁴⁷

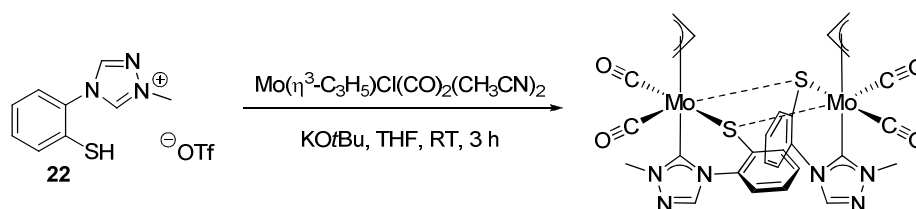
Um Komplexe zu erhalten, die sich eventuell dazu eignen, Stickstoff zu binden, wurde versucht, den Liganden an das Metall Molybdän zu binden. Dazu wurden verschiedene Molybdänvorläufer eingesetzt. Es standen mehrere Molybdänhalogenide wie MoCl_3 und MoCl_5 sowie $\text{MoCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$, $\text{MoCl}_4(\text{thf})_2$ und $\text{MoCl}_3(\text{thf})_3$, die sich aus MoCl_5 herstellen lassen,¹⁵⁷ zur Verfügung. Jedoch konnten weder mit dem thiofunktionierten Monotriazoliumsalz **22** noch einem thioetherfunktionierten Triazoliumsalz oder dem unfunktionierten Carben IMes (IMes = 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden)¹⁵⁸ ein NHC-Molybdänhalogenid-Komplex hergestellt werden. Solche Molybdänverbindungen mit dem Zentralmetall in hohen Oxidationsstufen sind meist paramagnetisch, was eine Analyse durch NMR-Spektroskopie erschwert. Zudem eigneten sich die Molybdänverbindungen nur schlecht für massenspektroskopische Untersuchungen, denn trotz verschiedener Ionisationsmethoden (EI, FAB, ESI) konnten Molybdän-Spezies nicht oder nur in sehr geringen Intensitäten nachgewiesen werden. Deshalb wurden weiterhin Molybdänvorläufer in den niedrigen Oxidationsstufen 0 oder II eingesetzt. Molybdänhexacarbonyl ist eine käufliche diamagnetische Verbindung, von der bekannt ist, dass sie Komplexe des Typs $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{NHC})$ ausbildet.¹⁵⁹ Durch Erhitzen in

Acetonitril über Nacht kann aus $\text{Mo}(\text{CO})_6$ der Komplex $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ erhalten werden, der leicht substituierbare Acetonitril-Liganden enthält.¹⁶⁰ Durch Deprotonierung des thioether-substituierten Monotriazoliumsalses **6b** mit Natriumhydrid konnte mittels NMR und FAB-MS eine Reaktion mit $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ festgestellt, ein Produkt jedoch nicht isoliert werden. Auch eine Umsetzung des thioolfunktionalisierten Monotriazoliumsalses **22** mit $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ führte nicht zum Erfolg, wobei durch den Thiolato-Liganden auch eine negativ geladene Spezies entstehen würde. Deshalb wurde aus $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ durch oxidative Addition von Allylchlorid der η^3 -Allyldicarbonylmolybdän(II)-Komplex $\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ synthetisiert (Schema 62).¹⁶¹



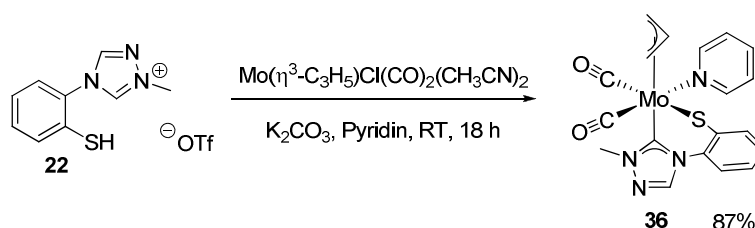
Schema 62: Synthese des η^3 -Allyldicarbonylmolybdän(II)-Komplexes aus Molybdänhexacarbonyl als Gemisch des äquatorialen und axialen Isomers nach Faller *et al.*¹⁶¹

In der Literatur ist beschrieben, dass daraus durch Substitution der beiden Acetonitril-Liganden ein η^3 -Allyldicarbonylbis(NHC)molybdän(II)-Komplex hergestellt werden konnte.¹⁶² Durch Substitution eines Acetonitril-Liganden und des Chloridions sollte die Synthese eines neutralen η^3 -Allyldicarbonyl(NHC-thiolato)molybdän(II)-Komplexes möglich sein. Dazu wurde das Triazoliumtriflat **22** mit Kalium-*tert*-butanolat als Base und $\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ umgesetzt (Schema 63).



Schema 63: Synthese eines η^3 -Allyldicarbonyl(NHC-thiolato)molybdän(II)-Komplexes durch Reaktion mit Kalium-*tert*-butanolat als Base.

Es fiel aus der THF-Lösung ein orangefarbener Feststoff aus, der nur in heißem d_5 -Pyridin genügend löslich war, um ein NMR-Spektrum aufzunehmen. Die NMR- und IR-Spektren deuteten darauf hin, dass der gewünschte η^3 -Allyldicarbonyl(NHC-thiolato)molybdän(II)-Komplex entstanden ist, jedoch wahrscheinlich nicht mit einem Acetonitril als zusätzlichen Liganden, sondern als Schwefel-verbrücktes Dimer. Im IR-Spektrum sind zwei intensive Carbonylbanden bei 1929 und 1842 cm^{-1} zu sehen, die im Vergleich mit den Carbonylbanden des Bis(acetonitril)- η^3 -allyldicarbonylchloromolybdän(II)-Komplexes bei 1951 und 1855 cm^{-1} durch die Donoreigenschaften des (NHC-Thiolato)-Liganden zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben sind.¹⁶³ Jedoch zeigt das Spektrum nicht die Bande einer Nitrilgruppe bei ca. 2300 cm^{-1} . Auch im ^1H -NMR-Spektrum ist die Methylgruppe des Acetonitrils nicht zu sehen. Durch Erhitzen in d_5 -Pyridin entsteht vermutlich der monomere Komplex mit Pyridin als zusätzlichen Liganden, welcher fester gebunden wird als Acetonitril. Um direkt den Pyridin-Komplex zu erhalten, wurde die Synthese in Pyridin mit Kaliumcarbonat als Base wiederholt (Schema 64). Die nach Rühren über Nacht erhaltene orangefarbene Lösung wurde von überschüssiger Base abfiltriert und mit Wasser versetzt. Dabei fiel ein orangefarbener Niederschlag aus. Dieser wurde mehrfach mit Wasser gewaschen, um Pyridinreste zu entfernen, und getrocknet.



Schema 64: Synthese des η^3 -Allyldicarbonyl(NHC-thiolato)molybdän(II)-Komplexes **36** durch Reaktion in Pyridin mit Kaliumcarbonat als Base.

η^3 -Allyldicarbonylmolybdän-Komplexe des Typs $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{X}(\text{CO})_2(\text{L})_2]$, $\text{Mo}[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{X}(\text{CO})_2(\text{L-L})]$ oder $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{L-L})\text{L}']$, in denen X ein Halogenid und L-L ein bidentater Ligand ist, zeigen eine pseudo-oktaedrische Geometrie am Metallzentrum. Der η^3 -Allyl-Ligand im *fac*- $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ -Fragment ist bevorzugt mit seiner offenen Fläche Richtung Carbonyl-Liganden orientiert.¹⁶⁴ Die zwei Liganden L oder der bidentate Ligand L-L können in Form von zwei Isomeren um das Metallzentrum angeordnet sein. Entweder sie belegen beide Positionen in der äquatorialen Ebene zusammen mit den zwei Carbonyl-Liganden oder sie binden jeweils in einer äquatorialen und axialen Koordinationsstelle. Wie in Schema 62 für den Komplex $\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ dargestellt, zeigen solche Komplexe in Lösung ein

dynamisches Verhalten, wobei sich die beiden Spezies ineinander umwandeln.¹⁶⁵ Im festen Zustand liegen diese Komplexe in Abhängigkeit von der Art des Liganden entweder als äquatoriales oder axiales Isomer vor.¹⁶⁶ Die Festkörperstruktur des Ausgangskomplexes $\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ konnte durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden und zeigt eine äquatoriale Anordnung der Liganden (Abbildung 37).

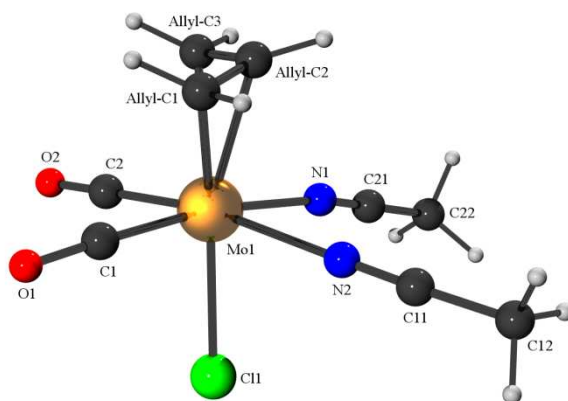


Abbildung 37: ORTEP-Diagramm von $\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$. Die Festkörperstruktur zeigt das äquatoriale Isomer des η^3 -Allyldicarbonylmolybdän(II)-Komplexes.

Das IR-Spektrum des (NHC-thiolato)molybdän(II)-Komplexes **36** zeigt zwei starke Carbonylbanden bei 1919 und 1826 cm^{-1} von gleicher Intensität, was darauf hindeutet, dass die beiden Carbonyl-Liganden *cis*-ständig sind und das *fac*- $[\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2]$ -Fragment erhalten geblieben ist. Die NMR-Spektren des Mo(II)-Komplexes **36** zeigen nur ein Isomer. Da keine Röntgenstrukturanalyse der Verbindung erhalten wurde, konnte die Anordnung der Liganden nicht eindeutig festgelegt werden. In Anlehnung an andere η^3 -Allyldicarbonyl(NHC)molybdän(II)-Komplexe, die in der Literatur beschrieben worden sind, wird eine Orientierung des NHC-Liganden in *trans*-Position zur η^3 -Allylgruppe vorgeschlagen.¹⁶⁷ Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 187.2 ppm, das dem Carben-Kohlenstoffatom zugeordnet wurde (Abbildung 38). Der Wert liegt im Bereich anderer Signale für $\text{Mo-C}_{\text{Carben}}$ und bestätigt damit die Koordination des NHC-Liganden an das Molybdänatom.^{160b, 162, 168} Zwei weitere Peaks bei 226.4 und 229.3 ppm wurden für die nicht-äquivalenten Carbonyl-Liganden beobachtet. Im ^1H -NMR-Spektrum sind wegen der nicht-symmetrischen Koordinationssphäre fünf separate Signale für die η^3 -Allylprotonen zu erkennen. Im EI-Massenspektrum konnte nur das Fragment $\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{NHC-thiolato})$ in sehr geringer Intensität detektiert werden.

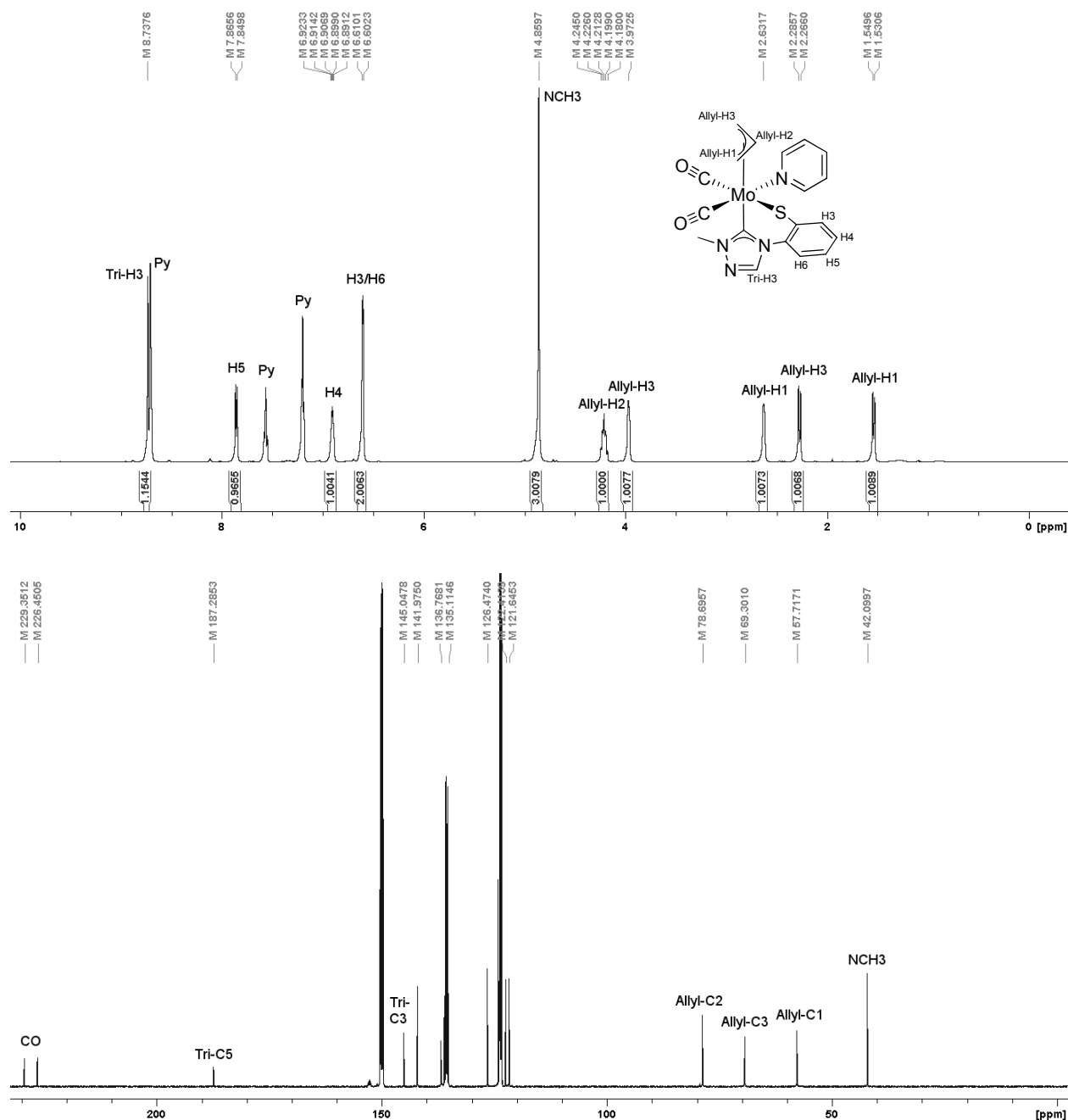
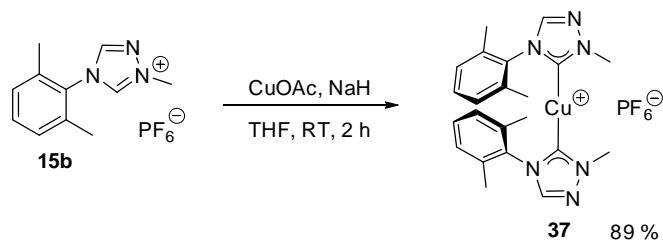


Abbildung 38: ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des η^3 -Allyldicarbonylpyridin-4-(2-thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-4*H*-triazolyldenmolybdän(II)-Komplexes (**36**) (aufgenommen in d_5 -Pyridin, bei 27 °C und 500.130 bzw. 125.758 MHz).

Neben dem (NHC-Thiolato)-Liganden sollte zusätzlich noch ein weiterer NHC-Ligand an das Molybdänzentrum gebunden werden, um Komplexe zu erhalten, die den von Michael Storz berechneten dinuklearen Molybdän-Komplexen zur Stickstoffaktivierung (s. 4.1, Schema 32) entgegenkommen. Deshalb wurde versucht, auch 4-(2,6-Dimethylphenyl)-1-methyl-1,2,4-4*H*-triazolylden an Molybdän zu binden. Die Eignung des Triazoliumhexafluorosphats **15b** als Ligandvorläufer wurde zunächst an der Umsetzung mit Kupfer(I)-verbindungen untersucht.

Durch Reaktion mit Kupfer(I)acetat und Natriumhydrid als Base konnte in guten Ausbeuten der Bis(NHC)kupfer(I)-Komplex **37** als farbloser luftstabiler Feststoff erhalten werden (Schema 65).



Schema 65: Synthese des Bis[4-(2,6-dimethylphenyl)-1-methyl-1,2,4-*H*-triazolyliden]kupfer(I)hexafluorophosphats (**37**) durch Reaktion des Triazoliumsalses **15b** mit Kupfer(I)acetat als Kupferquelle und Natriumhydrid als Base.

Die erfolgreiche Deprotonierung des Liganden durch die Base Natriumhydrid ist durch das Fehlen eines Signals im ^1H -NMR-Spektrum für das Proton in 5-Position des Triazolrings zu erkennen. Außerdem zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum einen Peak bei 178.8 ppm für das Carben-Kohlenstoffatom, das an das Kupferzentrum gebunden ist.¹⁴³ Das Gegenion zum kationischen Bis(NHC)kupfer(I)-Komplex ist Hexafluorophosphat, das als Septett bei ca. -143 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum zu beobachten ist. Das ESI-Massenspektrum zeigt den Peak für das Bis(NHC)-kupfer(I)kation als Basispeak.

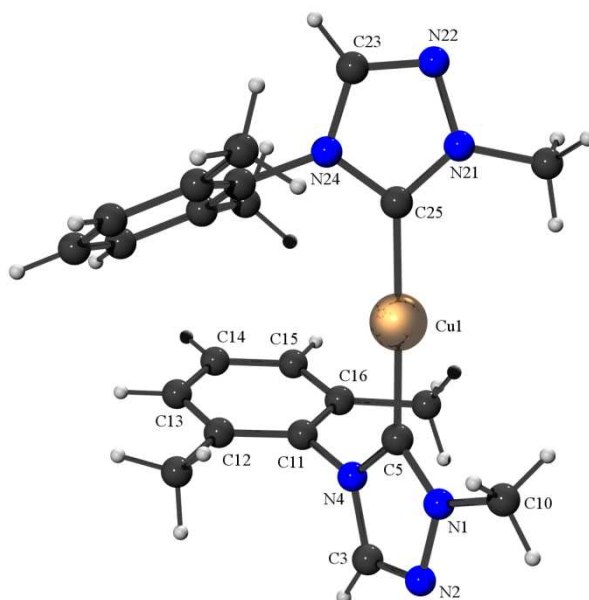
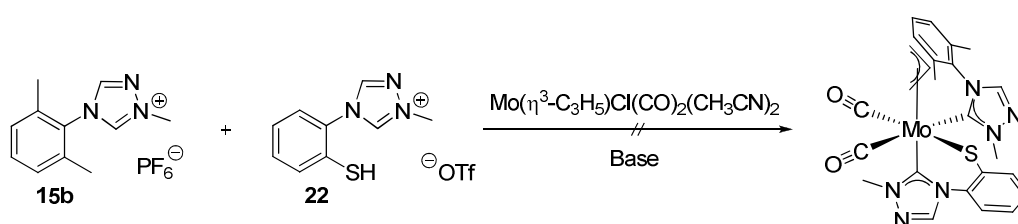


Abbildung 39: ORTEP-Diagramm von Bis[4-(2,6-dimethylphenyl)-1-methyl-1,2,4-*H*-triazolyliden]kupfer(I)hexafluorophosphat (**37**) (ohne Anion dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): Cu(1)-C(5), 1.8894(15); Cu(1)-C(25), 1.8894(15); C(5)-Cu(1)-C(25), 177.59(7); N(1)-C(5)-N(4), 103.40(13); C(5)-N(4)-C(11)-C(12), 99.66; N(24)-C(25)-C(5)-N(4), 57.79.

Durch Kristallisation aus THF/Diethylether konnten farblose Kristalle des Komplexes **37** erhalten werden, die sich zur Aufnahme einer Röntgenstrukturanalyse eigneten. Die Festkörperstruktur zeigt eine lineare Anordnung der beiden Liganden am Metallzentrum mit einem Winkel C(5)-Cu(1)-C(25) von 177.6° (Abbildung 39). Mit 1.89 \AA liegt die Bindungslänge Cu(1)-C(5) im für NHC-Cu-Bindungen erwarteten Bereich.¹⁶⁹ Durch die sterische Hinderung der *ortho*-ständigen Methylgruppen stehen die Ebenen des Phenyl- und des Triazolrings wieder nahezu senkrecht (Torsionswinkel 99.7°) aufeinander (s. Abbildung 25, rechts). Die Ebenen der Triazolringe der beiden NHC-Liganden sind nicht koplanar, sondern um 57.8° gegeneinander verdreht, wobei die Phenylreste in die gleiche Richtung zeigen. Durch deren senkrechte Stellung zu den Triazolringen resultiert daraus aber keine sterische Hinderung. Als Gegenion ist das Hexafluorophosphatanion im Kristall enthalten, welches nicht an das Kupferzentrum koordiniert, sondern in der Peripherie zu sehen ist.

Nach der erfolgreichen Synthese eines Kupfer-Komplexes wurde nun versucht diesen Liganden zusätzlich zum (NHC-Thiolato)-Liganden an einen η^3 -Allyldicarbonylmolybdän(II)-Komplex zu binden. Dazu wurde zunächst versucht, analog zur Synthese des Kupfer-Komplexes **37** das Dimethylphenyltriazoliumsalz **15b** mit Natriumhydrid zu deprotonieren und an den η^3 -Allyldicarbonyl(NHC-thiolato)molybdän(II)-Komplex **36** zu binden. Daneben wurde probiert, sowohl beide Liganden gleichzeitig mit dem Vorläuferkomplex $\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ umzusetzen, als auch zunächst einen η^3 -Allyldicarbonyl(NHC)molybdän(II)-Komplex herzustellen, an den im nächsten Schritt der (NHC-Thiolato)-Ligand gebunden werden sollte. Leider führte keine der Synthesestrategien zur Isolation eines η^3 -Allyldicarbonyl(NHC)(NHC-thiolato)molybdän(II)-Komplexes (Schema 66).



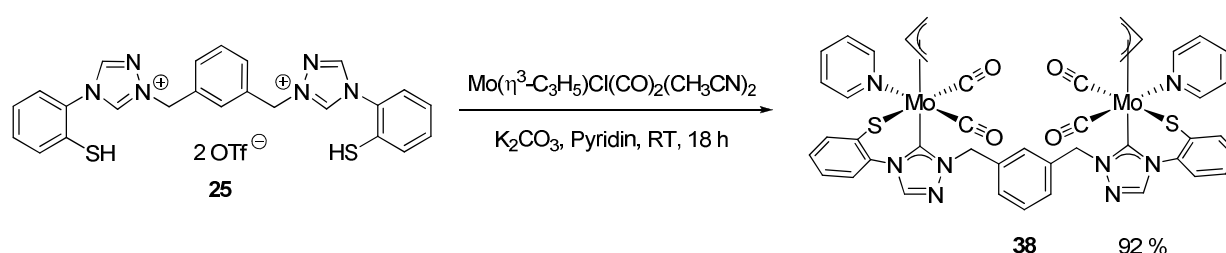
Schema 66: Nicht geglückte Synthese eines $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2(\text{NHC})(\text{NHC-thiolato})$ molybdän-Komplexes.

Es wurden die Basen Natriumhydrid, Kalium-*tert*-butanolat und Kaliumcarbonat (in Pyridin) getestet. Dabei wurde festgestellt, dass durch die schwache Base Kaliumcarbonat das thiofunktionalisierte Triazoliumsalz **22** deprotoniert werden kann, wohingegen das Dimethylphenyltriazoliumsalz **15b** keine Reaktion zeigt. Verwendung der starken Base Natriumhydrid

fürte zur Schwarzfärbung des Reaktionsgemischs unter Zersetzung der η^3 -Allyldicarbonylmolybdän(II)-Spezies. Mit Kalium-*tert*-butanolat konnte nur eine teilweise Deprotonierung des Dimethylphenyltriazoliumsalses **15b** unter Ausbildung von mehreren nicht näher definierbaren Spezies erreicht werden. Die zusätzliche acide Thiolfunktion am Triazoliumsals **22** erleichtert wohl durch Chelateffekte die Deprotonierung dieses Triazoliumsalses im Vergleich zum Dimethylphenyltriazoliumsals **15b**, bei dem stärkere Basen zur Deprotonierung nötig sind.

4.7.3. Synthese von Übergangsmetall-Komplexen mit thiofunktionalisierten Bis(NHC)-Liganden

Nach der erfolgreichen Synthese des η^3 -Allyldicarbonyl(NHC-thiolato)molybdän(II)-Komplexes **36** wurde versucht, aus dem symmetrischen Xylylen-verbrückten Bistriazoliumsals **25** den entsprechenden dinuklearen Molybdän-Komplex herzustellen. Dazu wurde unter analogen Bedingungen der Ligand mit dem Vorläuferkomplex $\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ und Kaliumcarbonat als Base in Pyridin umgesetzt (Schema 67). Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurde die Lösung von überschüssiger Base abfiltriert und das Lösungsmittel verdampft. Der erhaltene orangefarbene Feststoff wurde mit Wasser gewaschen, um Pyridinreste zu entfernen, und getrocknet. Das Produkt konnte so leider nicht in Reinform erhalten werden, doch belegen NMR- und IR-Spektren die Bildung des Komplexes **38**. Im IR-Spektrum sind zwei starke gleich intensive Carbonylbanden bei 1922 und 1828 cm^{-1} zu sehen. Diese Frequenzen sind nahezu identisch mit den Carbonylbanden des monomeren η^3 -Allyldicarbonyl(NHC-thiolato)molybdän(II)-Komplexes **36**.



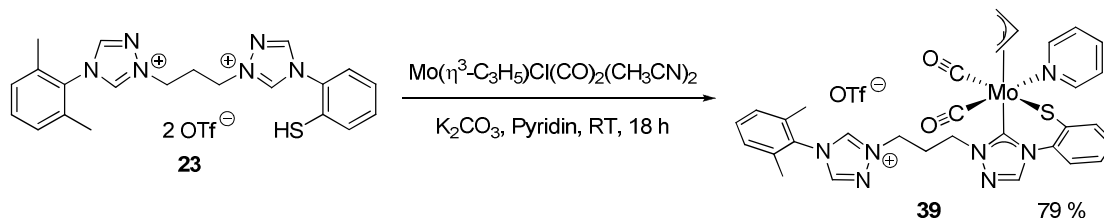
Schema 67: Synthese des Bis[η^3 -allyldicarbonylmolybdän(II)]-Komplexes **38**, dessen zwei Molybdänzentren durch einen [Bis(NHC-Thiolato)]-Liganden verbunden sind.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind wie beim η^3 -Allyldicarbonyl(NHC-thiolato)molybdän(II)-Komplex **36** (s. Abbildung 38) fünf Signale für die allylischen Protonen zu beobachten. Eine erfolgreiche

Deprotonierung des Liganden zeigt das Fehlen der beiden Protonen in 5-Position der Triazolringe. Die zwei verbleibenden Protonen in 3-Position sind nicht äquivalent und ergeben zwei Signale dicht beieinander bei 8.80 und 8.82 ppm, woraus sich schließen lässt, dass das Molekül nicht symmetrisch ist. Eine Bindung an Molybdän wird durch das Signal der Carben-Kohlenstoffatome bei 189.0 ppm im ^{13}C -NMR-Spektrum bestätigt. Für die Carbonyl-Liganden sind drei Signale bei 226.4, 226.5 und 229.5 ppm zu beobachten. Im FAB-Massenspektrum konnte nur das Fragment $[\text{Bis}(\text{NHC-thiolato})]\text{Mo}_2$ in sehr geringer Intensität detektiert werden.

Neben einem Dimolybdän-Komplex des $[\text{Bis}(\text{NHC-Thiolato})]$ -Liganden wurde auch versucht, einen dinuklearen Palladium- oder Platin-Komplex analog zum $\text{Bis}(\text{NHC-thiolato})\text{palladium}(\text{II})$ **32** bzw. -platin(II) **33** zu synthetisieren, was jedoch nicht gelang. Dabei wurde auch nicht die Bildung eines mononuklearen Komplexes mit einem Liganden als vierzähni-gem Chelat detektiert.

Wie im vorausgehenden Abschnitt beschrieben, wurde festgestellt, dass das thioifunktionalisierte Triazoliumsalz **22** durch die Base Kaliumcarbonat in Pyridin deprotoniert werden konnte, während das Dimethylphenyltriazoliumsalz **15b** unter diesen Bedingungen keine Reaktion zeigte. Dieses Verhalten wurde genutzt, um das thioifunktionalisierte unsymmetrische Bistriazoliumsalz **23** mit Propylen-Linker mit dem η^3 -Allyldicarbonylmolybdän(II)-Vorläuferkomplex selektiv zum mononuklearen Molybdän-Komplex **39** umzusetzen (Schema 68).



Schema 68: Selektive Deprotonierung des Bistriazoliumsalzes **23** am thioifunktionalisierten Triazolium-Fragment unter Bildung des mononuklearen η^3 -Allyldicarbonyl(NHC-thiolato)molybdän(II)-Komplexes **39** mit erhalten gebliebener Dimethylphenyltriazolium-Einheit.

Durch Reaktion mit Kaliumcarbonat in Pyridin bei Raumtemperatur über Nacht wurde so das NHC-Thiolat an das Molybdänzentrum gebunden, während die Dimethylphenyltriazolium-Einheit nicht deprotoniert wurde. Der dadurch kationische Molybdän-Komplex ließ sich einfach durch ESI-Massenspektrometrie nachweisen. Der Basispeak entspricht der Masse des η^3 -Allyldicarbonyl(NHC-thiolato)molybdän(II)-Komplexes **39** nach Abspaltung des Pyridin-Liganden.

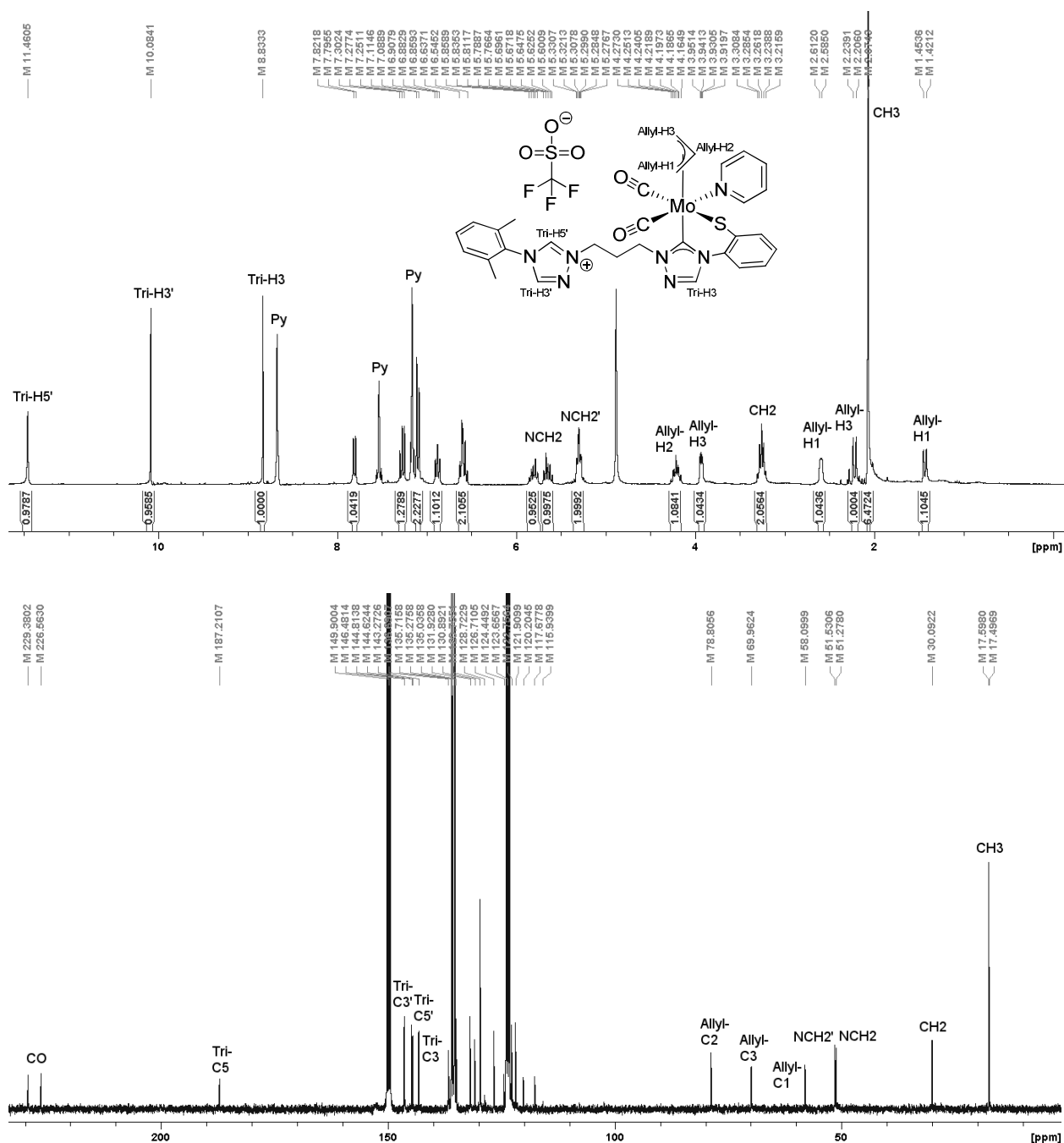


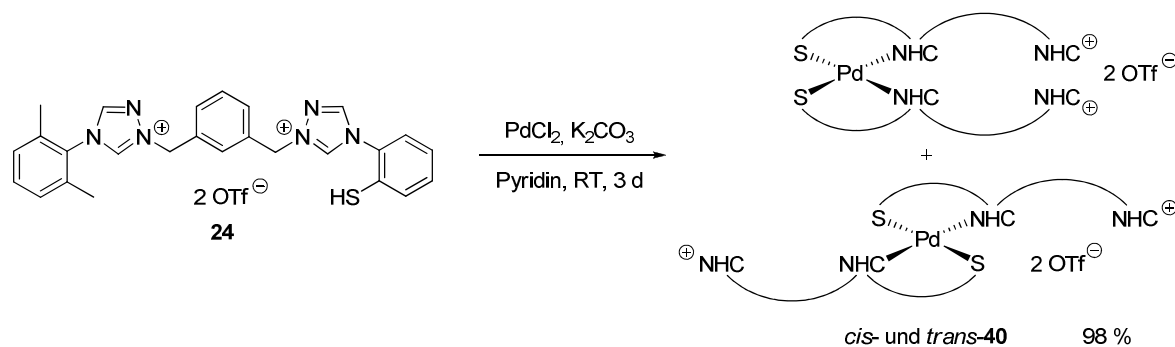
Abbildung 40: ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Komplexsalzes η^3 -Allyldicarbonylpyridin-4-[2-(thiophenyl)]-1-[3-[4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-*H*-triazol-1-ium-1-yl]propyl]-1,2,4-*H*-triazolyldenmolybdän(II)triflat (39) (aufgenommen in d_5 -Pyridin, bei 27 °C und 300.510 bzw. 75.455 MHz). Der Apostroph kennzeichnet bei der Zuordnung der Signale das Dimethylphenyltriazolium-Fragment.

Im ^1H -NMR-Spektrum sind aufgrund der nicht-symmetrischen Koordinationssphäre wieder fünf Signale für die allylischen Protonen zu beobachten (Abbildung 40). Dadurch erscheinen auch die beiden Protonen der NCH_2 -Gruppe am Triazolylden als zwei getrennte Signale. Bei 8.8 ppm erscheint das verbleibende Proton in 3-Position des thiofunktionalisierten Triazolyldens, während die beiden Protonen in 3- und 5-Position des Dimethylphenyltriazolium-Fragments bei

10.1 bzw. 11.5 ppm detektiert wurden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale bei 226.6 und 229.4 ppm für die beiden Carbonyl-Liganden. Bei 187.2 ppm liegt das Signal des Carben-Kohlenstoffatoms vor, was genau dem Wert für $\text{Mo-C}_{\text{Carben}}$ des η^3 -Allyldicarbonyl(NHC-thiolato)molybdän(II)-Komplexes **36** entspricht. Bei etwas geringeren Verschiebungen von 144.8 und 146.5 ppm erscheinen die Signale für C5 bzw. C3 des Triazolrings der Triazolium-Einheit. Noch weiter hochfeldverschoben bei 143.3 ppm liegt das Signal für C3 des Triazolrings des Triazolylidens vor. Die CF_3 -Gruppe des Triflatanions ergibt ein Quartett bei 122.3 ppm. Das IR-Spektrum zeigt zwei starke gleich intensive Banden für die Carbonyl-Streckschwingung bei 1920 und 1825 cm^{-1} . Die Frequenzen sind sehr ähnlich zu denen der Carbonyl-Liganden im η^3 -Allyldicarbonyl(NHC-thiolato)molybdän(II)-Komplex **36** und sprechen ebenfalls für eine Bindung des (NHC-Thiolato)-Fragments an das Metallzentrum.

Weiterführende Versuche, die Dimethylphenyltriazolium-Einheit von Komplex **39** zu deprotonieren und an die freie Koordinationsstelle ein weiteres Metallzentrum einzuführen, scheiterten. Es wurde zunächst versucht, Kupfer(I) als zweites Metall einzubringen, jedoch führten Umsetzungen mit Kupfer(I)acetat oder Dimethylsulfid-Kupfer(I)bromid zusammen mit Kalium-*tert*-butanolat als Base nicht zum Erfolg. Bei der Syntheseroute über Silber(I)oxid gefolgt von Transmetallierung auf Dimethylsulfid-Kupfer(I)bromid konnten in ESI-Massenspektren Spezies von Mo/Ag bzw. Mo/Cu gefunden werden, aber eine Isolation von heterobimetallischen Komplexen gelang leider nicht. Umsetzungen mit Palladium(II)chlorid in Pyridin mit Kaliumcarbonat als Base führten bei Raumtemperatur wie erwartet zu keiner Deprotonierung des Triazoliumsalzes. Bei Erhitzen auf 80 °C färbte sich die Reaktionsmischung dunkel und das ESI-Massenspektrum zeigte nur Spezies, die dem Liganden mit zwei Palladiumatomen entsprechen, d.h. das Molybdän wurde durch Palladium verdrängt. Auch Versuche mit $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymol})]_2$, um Ruthenium als weiteres Metallzentrum einzuführen, zeigten keinen Erfolg. Bei den Umsetzungen zeigte sich, dass sich der Molybdän-Komplex bei Zugabe von stärkeren Basen wie Kalium-*tert*-butanolat schnell zersetzte. Auch die Wahl des Lösungsmittels ist eingeschränkt, denn der Komplex löste sich nur in polaren Lösungsmitteln. Dabei löste er sich am besten in Pyridin, in dem er sich auch in Lösung stabil zeigte. In anderen polaren Solventien wie Acetonitril, Aceton oder Dichlormethan zersetzte sich der Komplex teilweise.

Durch die Reaktion mit Palladium(II)chlorid und Kaliumcarbonat in Pyridin bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von drei Tagen konnte auch das unsymmetrische *meta*-Xylylenverbrückte Bistriazoliumsals **24** selektiv an der thiofunktionierten Triazolium-Einheit deprotoniert und an Palladium gebunden werden (Schema 69). Der Palladium(II)-Komplex **40** entstand dabei genau wie der Bis(NHC-thiolato)palladium(II)-Komplex **32** (s. Schema 58) als Gemisch der *cis*- und *trans*-Isomere.



Schema 69: Selektive Deprotonierung des Bistriazoliumsals **24** am thiofunktionierten Triazolium-Fragment unter Bildung des mononuklearen Bis(NHC-thiolato)palladium(II)-Komplexes **40** mit erhalten gebliebener Dimethylphenyltriazolium-Einheit als *cis*-/*trans*-Gemisch.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die beiden Diastereomere im Verhältnis 2:1. Im Spektrum sind für jedes Isomer jeweils ein Signal für das verbleibende Proton in 3-Position am Triazolring des Triazolylidens sowie zwei Signale für die Protonen in 3- und 5-Position des Dimethylphenyltriazolium-Fragments zu erkennen (Abbildung 41). Bei den Signalen der Protonen der beiden Triazolstickstoffen benachbarten Methylengruppen der *meta*-Xylylen-Brücke ist bei dem in niedrigerem Anteil vorliegenden Isomer eine Aufspaltung in je zwei Dubletts zu erkennen, wohingegen beim dominierenden Isomer nur zwei Singulets zu beobachten sind. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt zwei Signale für die Carben-Kohlenstoffe der beiden Isomere bei 172.4* und 175.5 ppm (* bezeichnet hierbei immer das anteilmäßig geringere Isomer). Die Verschiebungen der Carben-Signale sprechen dafür, dass der sterisch weniger gehinderte *trans*-Komplex das dominierende Isomer darstellt (s. 4.7.2, Tabelle 2). Das Kohlenstoffatom in 3-Position des Triazolylidens ergibt ein deutlich hochfeldverschobenes Signal bei 142.7 bzw. 143.1* ppm. Die Signale für die C5- und C3-Atome des Dimethylphenyltriazoliumsals liegen für die beiden Isomere dicht beisammen bei 143.4* und 143.5 bzw. 146.2 (146.18) und 146.2* (146.21) ppm. Das ESI-Massenspektrum zeigt sowohl einen Peak für das Dikation als auch für das Dikation mit einem Triflatanion.

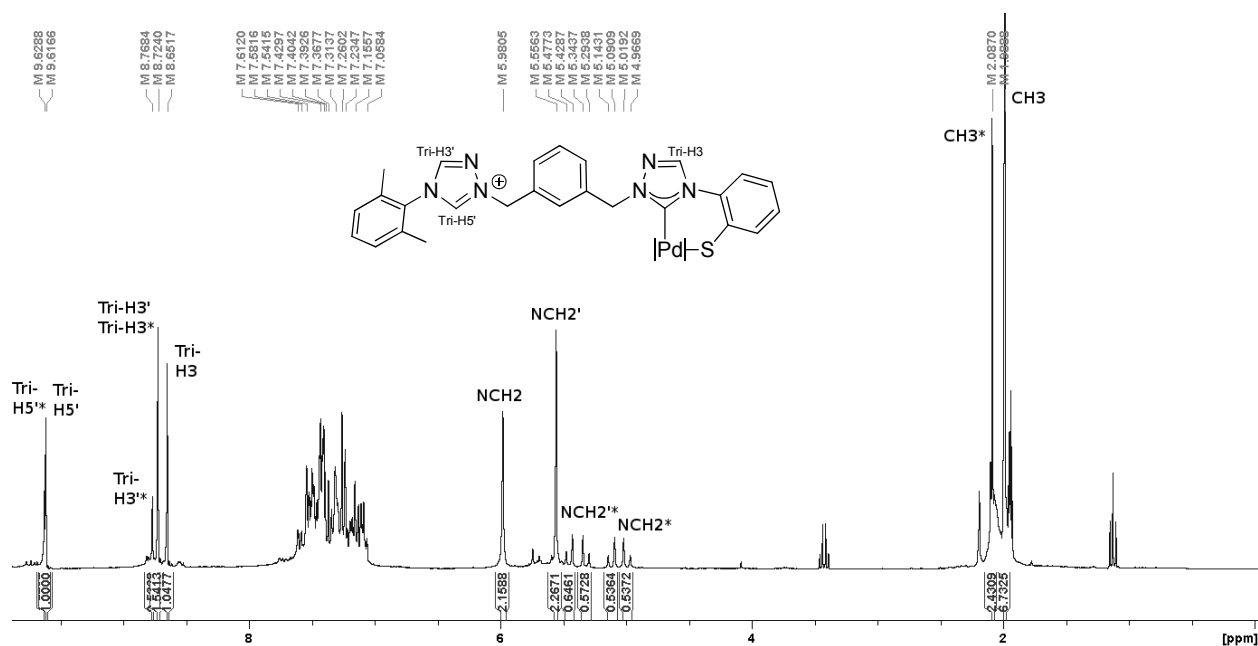
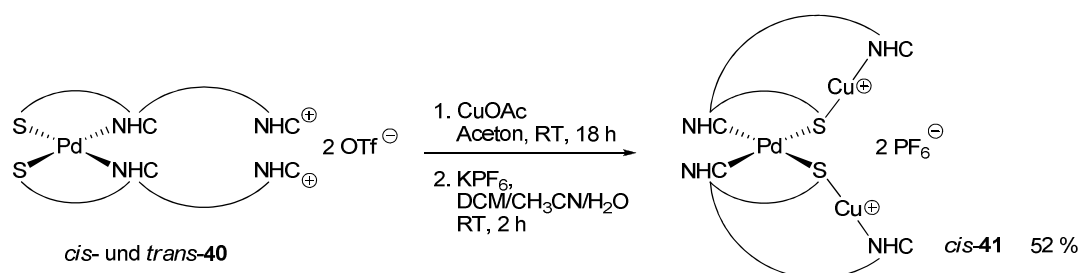


Abbildung 41: ¹H-NMR-Spektrum des Komplexsalzes Bis[1,1'-[1,3-phenylendi(methylen)]-[4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-*H*-triazol-1-ium]-[4-(2-thiophenyl)-1,2,4-*H*-triazolylden]]palladium(II)bistriflat (**40**) als *cis/trans*-Gemisch (aufgenommen in CD₃CN, bei 27 °C und 300.510 MHz). Der Apostroph kennzeichnet bei der Zuordnung der Signale das Dimethylphenyltriazolium-Fragment, der Asterisk das in geringerem Anteil vorliegende Isomer.

Der palladiumhaltige Teil des Komplexes entspricht in seiner Konstitution dem Bis(NHC-thiolato)palladium(II)-Komplex **32** (s. Schema 58). An die noch freie Koordinationsstelle des anderen Teils des Bis(NHC)-Liganden sollte nun Kupfer(I) koordiniert werden, um einen Komplex analog zum bereits synthetisierten Bis(NHC)kupfer(I)-Komplex **37** (s. Schema 65) zu erhalten. Dazu wurde der Palladium-Komplex **40** mit verschiedenen Kupfer(I)quellen wie Kupfer(I)acetat, Dimethylsulfid-Kupfer(I)bromid oder Kupfer(I)triflat und einer Base wie Natriumacetat, Kaliumcarbonat oder Natriummethanolat umgesetzt. Auch wurde 4-(2,6-Dimethylphenyl)-1-methyl-1,2,4-*H*-triazol-1-iumhexafluorophosphat (**15b**) als zusätzlicher NHC-Ligand zugegeben, um möglicherweise zwei Kupfer(I)zentren an die beiden freien Koordinationsstellen der zwei Bis(NHC)-Liganden zu binden, jeweils mit einem 4-(2,6-Dimethylphenyl)-1-methyl-1,2,4-*H*-triazolylden als zusätzlichen Liganden. Jedoch wurde gefunden, dass die Reaktion nur mit zwei Äquivalenten Kupfer(I)acetat als Kupferquelle und als Base ohne Nebenreaktionen abläuft. Nach Abfiltrieren und Verdampfen des Lösungsmittels Aceton im Vakuum zeigt das ESI-Massenspektrum einen Peak für ein Monokation, dessen Masse zu einem kationischen Palladium-Kupfer-Komplex passt. Dies würde für eine Koordination des Kupfer(I)ions zwischen den beiden NHC-Einheiten sprechen. Weiterhin ist aber ein Peak für ein Dikation zu beobachten, das einem dikationischen Komplex mit einem Palladium und zwei Kupferatomen entspricht. Um auszuschließen, dass es sich um eine

Verunreinigung durch überschüssige Kupfer(I)ionen handelt, sollte das Rohprodukt weiter aufgereinigt werden. Da eine Reinigung durch Umkristallisation oder Säulenchromatographie nicht zum Erfolg führte, wurde eine Salzmetathese angeschlossen. Das Rohprodukt wurde dazu in Dichlormethan/Acetonitril gelöst und mit einem Überschuss an Kaliumhexafluorophosphat in Wasser stark gerührt (Schema 70). Das Produkt wurde anschließend aus der organischen Phase durch Zugabe von Diethylether ausgefällt. Dabei wurden Kristalle erhalten, von denen eine Röntgenstrukturanalyse aufgenommen werden konnte (Abbildung 42). Die Festkörperstruktur zeigt, dass es sich um einen bimetallichen trinuklearen Palladium(II)-Dikupfer(I)-Komplex handelt.



Schema 70: Synthese des Palladium(II)-Dikupfer(I)-Komplexes **41** durch Reaktion der Triazolium-Einheiten des Bis(NHC-thiolato)palladium(II)-Komplexes **40** mit zwei Äquivalenten Kupfer(I)acetat.

Im Komplex **41** ist Palladium in einer quadratisch-planaren Anordnung an die zwei (NHC-Thiolato)-Fragmente der beiden Bis(NHC)-Liganden gebunden. Es handelt sich dabei um das *cis*-Isomer. Die Bindungslängen Pd(1)-C(5) (1.99 Å) und Pd(1)-S(1) (2.33 Å) sind vergleichbar mit den entsprechenden Bindungslängen im *cis*-Bis(NHC-thiolato)palladium(II)-Komplex **32** (s. Abbildung 33). Die Ebenen des Triazol- und des Phenylrings sind ebenfalls um 33° gegeneinander verdreht. An die weitere Triazolyliden-Einheit der beiden Bis(NHC)-Liganden ist jeweils ein Kupferatom koordiniert. Außer an den NHC ist jedes Kupferzentrum zudem an das Schwefelatom der (NHC-Thiolato)-Einheit und ein Stickstoffatom eines Acetonitrilmoleküls gebunden. Die Anordnung der Liganden ist trigonal-planar mit einem Winkel S(1)-Cu(1)-C(25) von 117°. Der Triazol- und der Phenylring am Dimethylphenyltriazolyliden stehen aufgrund der sterischen Hinderung der *ortho*-Substituenten wieder nahezu senkrecht zueinander (96°). Der *meta*-Xylylen-Linker ist durch die Möglichkeit zur Rotation an den beiden Methylengruppen flexibel genug, um eine intramolekulare Koordination der Kupferatome am Schwefel zu ermöglichen.

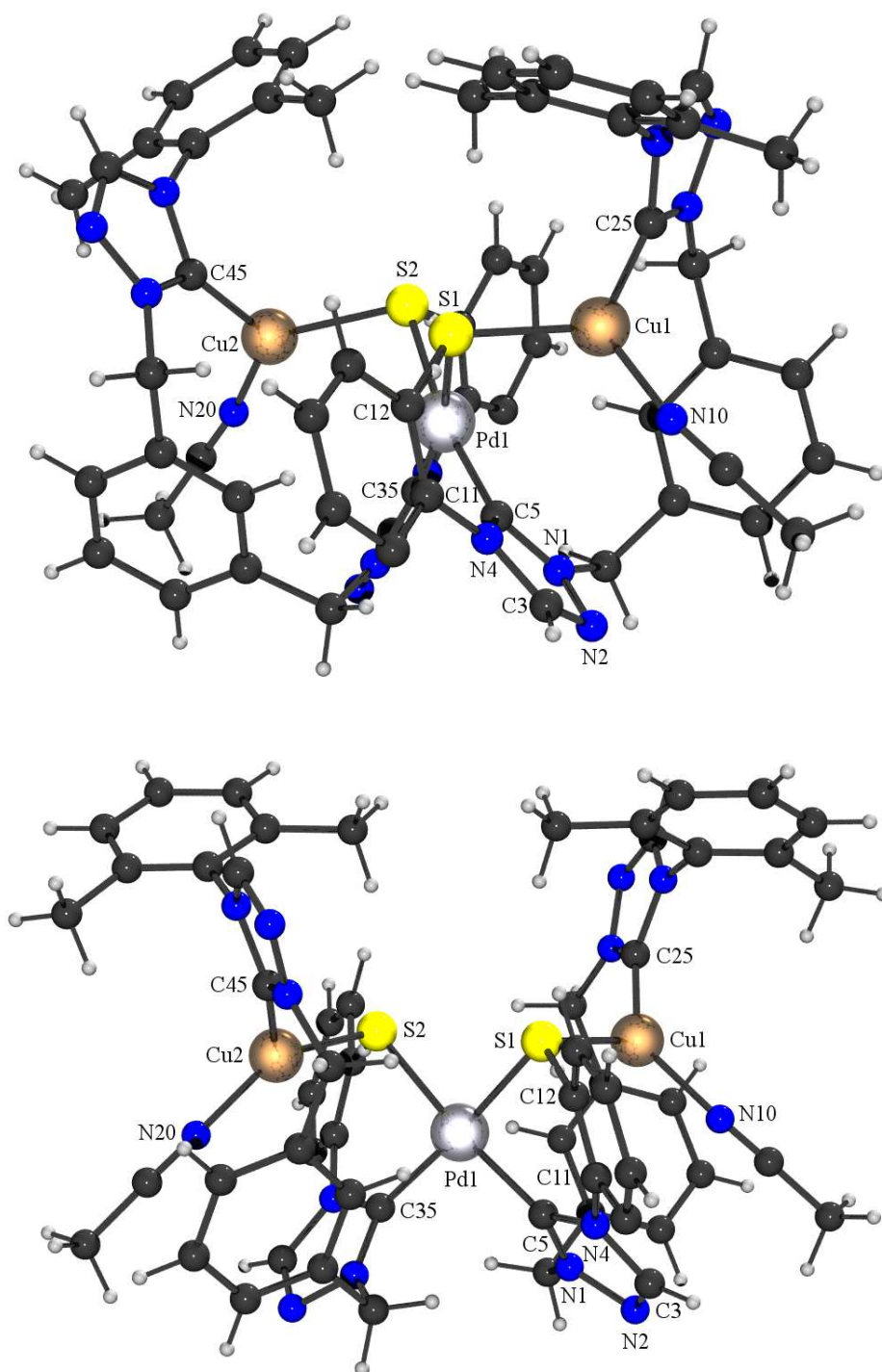


Abbildung 42: ORTEP-Diagramm von *cis*-Bis[1,1'-[1,3-phenylendi(methylen)]-[4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-4*H*-triazolyliiden]-[4-(2-thiophenyl)-1,2,4-4*H*-triazolyliiden]]dikupfer(I)palladium(II)bishexafluorophosphat (**41**) (ohne Anionen dargestellt). Ausgewählte Bindungslängen (Å) und Bindungswinkel (°): Pd(1)-C(5), 1.986(5); Pd(1)-C(35), 1.985(5); Pd(1)-S(1), 2.3257(14); Pd(1)-S(2), 2.3258(14); Cu(1)-S(1), 2.2625(17); Cu(1)-C(25), 1.913(6); Cu(1)-N(10), 1.938(6); C(5)-Pd(1)-S(1), 87.81(15); C(5)-Pd(1)-S(2), 170.17(15); S(1)-Cu(1)-C(25), 116.69(18); N(10)-Cu(1)-S(1), 120.46(16); C(25)-Cu(1)-N(10), 122.6(2), C(5)-N(4)-C(11)-C(12), 32.77.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Komplexes **41** zeigt ein Isomer (Abbildung 43). Die Koordination des zweiten Metallzentrums wird durch das Fehlen des Signals für die Protonen in 5-Position des

Dimethylphenyltriazolium-Fragments bestätigt. Die Signale für die Protonen in 3-Position der am Kupfer und am Palladium koordinierten Triazolylidene sind bei 8.19 bzw. 8.82 ppm zu beobachten. Die Protonen der NCH₂-Gruppen sind durch die Koordination des Liganden an die Metallzentren distereotop und spalten in vier Dubletts auf. Auch die beiden CH₃-Gruppen des Dimethylphenylsubstituenten sind nicht äquivalent und erscheinen als zwei Singuletts. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt zwei Carben-Signale für Pd-C_{Carben} bei 168.9 und Cu-C_{Carben} bei 182.3 ppm. Die relativ geringe Tieffeldverschiebung des Pd-C_{Carben} ist konsistent mit der *cis*-Isomerie des Palladium-Komplexes. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt ein Duplett bei ca. -73 ppm für das PF₆-Anion. In den Spektren ist im Gegensatz zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse kein Acetonitril zu beobachten. Die Solvensmoleküle scheinen an die Kupferatome nur locker gebunden zu sein und werden beim Trocknen der Substanz im Vakuum entfernt. Auch die Elementaranalyse spricht für die Bindung von zwei Kupferatomen ohne zusätzliche Acetonitril-Liganden.

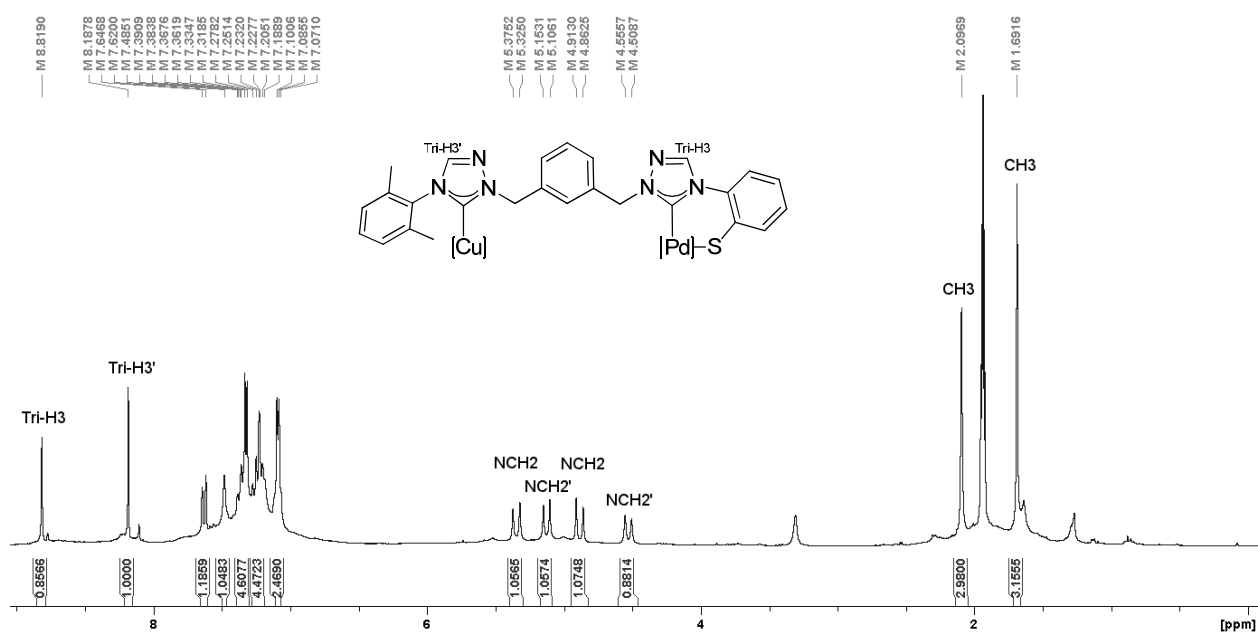
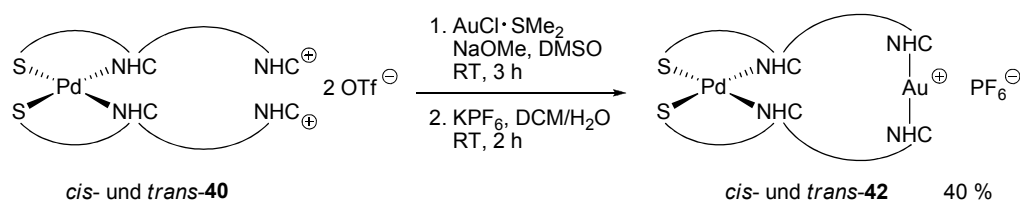


Abbildung 43: ¹H-NMR-Spektrum des Komplexsalzes *cis*-Bis[1,1'-[1,3-phenylendi(methylen)]-[4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-4*H*-triazolyliden]-[4-(2-thiophenyl)-1,2,4-4*H*-triazolyliden]]dikupfer(I)palladium(II)bishexafluorophosphat (**41**) (aufgenommen in CD₃CN, bei 27 °C und 300.080 MHz). Der Apostroph kennzeichnet bei der Zuordnung der Signale das Dimethylphenyltriazolyliden-Fragment.

In weiteren Versuchen wurde versucht, das Kupfer(I)zentrum durch das oxidationsstabilere und dadurch weniger empfindliche Gold(I)ion zu ersetzen. Der Palladium-Komplex **40** wurde mit Dimethylsulfid-Gold(I)chlorid als Goldquelle und verschiedenen Basen umgesetzt. Mit Natrium-methanolat in Kombination mit Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel konnte erfolgreich der

Palladium(II)-Gold(I)-Komplex **42** als *cis-/trans*-Gemisch synthetisiert werden (Schema 71). Nach Entfernung des Dimethylsulfoxids durch Ausschütteln der Reaktionsmischung gegen Dichlormethan/Wasser wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Dichlormethan/Isopropanol 30:1). Um ein Anionengemisch auszuschließen, wurde das Produkt einer Salzmetathese unterzogen. Dazu wurde die Substanz in Dichlormethan gelöst und unter starkem Rühren ein Überschuss an Kaliumhexafluorophosphat in Wasser zugegeben. So konnte der Komplex **42** als Hexafluorophosphatsalz in einer Ausbeute von 40 % erhalten werden. Im ESI-Massenspektrum ist nur einen Peak zu beobachten, der der Masse eines monokationischen Komplexes mit einem Palladium(II)- und einem Gold(I)ion entspricht. Auch die Elementaranalyse spricht dafür, dass der Komplex nur ein Goldatom enthält. Deshalb wird eine Bindung eines Gold(I)zentrums zwischen den Dimethylphenyltriazolylden-Fragmenten der beiden Bis(NHC)-Liganden, wie in Schema 71 angedeutet, vorgeschlagen. Da keine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden konnte, kann ein Palladium-Digold-Komplex analog zum Palladium-Dikupfer-Komplex **41** nicht ausgeschlossen werden.



Schema 71: Synthese des heterobimetallichen Palladium(II)-Gold(I)-Komplexes **42** durch Reaktion der Triazolium-Einheiten des Bis(NHC-thiolato)palladium(II)-Komplexes **40** mit Dimethylsulfid-Gold(I)chlorid und Natrium-methanolat als Base.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt zwei Isomere in Verhältnis 2:1 (Abbildung 44). Ansonsten ähnelt das Spektrum dem des Palladium-Dikupfer-Komplexes **41**. Es sind für jedes Isomer jeweils zwei Singulets für die Protonen in 3-Position der am Gold und Palladium koordinierten Triazolylidene zu sehen. Die Methylenprotonen der *meta*-Xylylen-Brücke spalten für jedes Isomer in vier Dubletts auf, ebenso sind jeweils zwei Singulets der nicht äquivalenten Methylgruppen zu beobachten. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum zeigt vier Signale für die Carben-Kohlenstoffe: bei 172.1* und 176.0 ppm die der beiden Pd-C_{Carben} sowie stärker tieffeldverschoben bei 186.4* und 186.9 ppm die der beiden Au-C_{Carben}. Da die Verschiebungen für Pd-C_{Carben} der beiden Isomere im Palladium-Gold-Komplex nahezu identisch mit den Verschiebungen der Carben-Kohlenstoffe im Eduktkomplex **40** sind, ist davon auszugehen, dass das Isomerenverhältnis erhalten geblieben ist und das *trans*-Isomer auch hier das dominierende Diastereomer darstellt. Das $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum zeigt ein Duplett bei ca. -73 ppm für das PF₆-Anion.

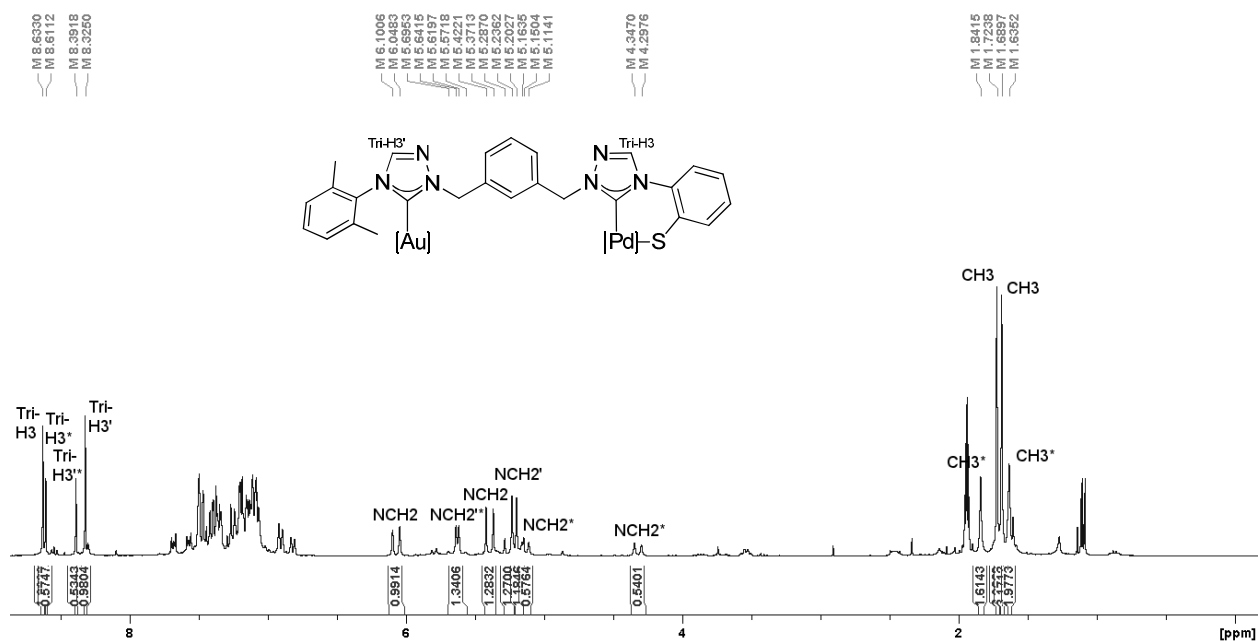
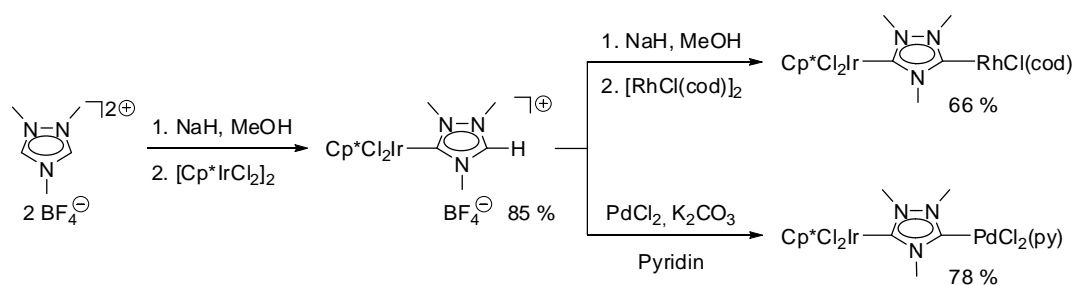


Abbildung 44: ^1H -NMR-Spektrum des Komplexsalzes Bis[1,1'-[1,3-phenylendi(methylen)]-[4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-*H*-triazolyliden]-[4-(2-thiophenyl)-1,2,4-*H*-triazolyliden]]gold(I)palladium(II)hexafluorophosphate (**42**) als *cis*-/*trans*-Gemisch (aufgenommen in CD_3CN , bei 27°C und 300.510 MHz). Der Apostroph kennzeichnet bei der Zuordnung der Signale das Dimethylphenyltriazolyliden-Fragment, der Asterisk das in geringerem Anteil vorliegende Isomer.

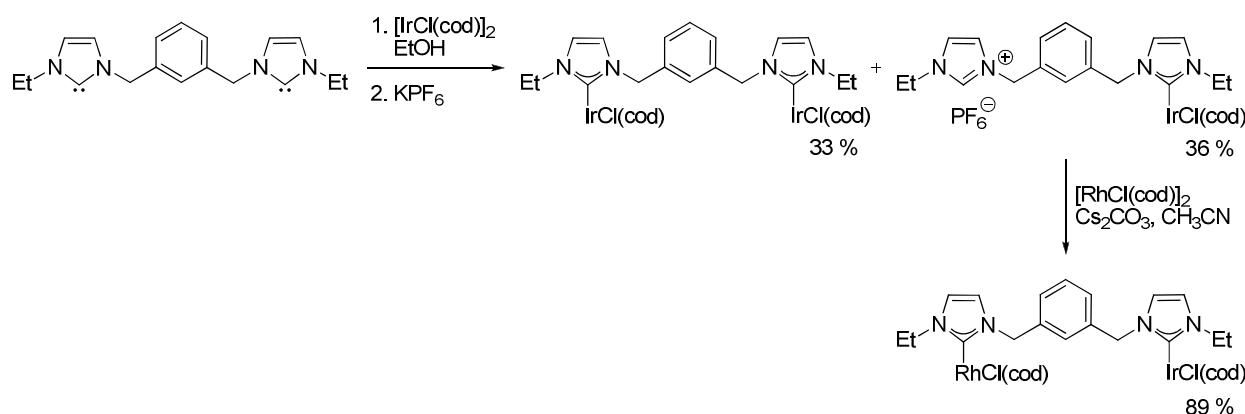
In der Literatur sind nur wenige Beispiele für heterobimetallische NHC-Komplexe zu finden. Der Dicarben-Ligand 1,2,4-Trimethyltriazoldiyliden wurde zur Verknüpfung zweier gleicher oder unterschiedlicher Metallzentren verwendet (s. 3.1.4, Abbildung 6).⁶⁷⁻⁶⁸ Durch stufenweise Deprotonierung konnte z.B. zunächst Iridium auf der einen Seite und danach Rhodium, Palladium oder Platin auf der anderen Seite des Liganden gebunden werden (Schema 72).



Schema 72: Synthese von heterobimetallischen Komplexen durch stufenweise Deprotonierung des Dicarben-vorläufers 1,2,4-Trimethyl-1,2,4-triazoliumbistetrafluorborat nach Peris *et al.*⁶⁷⁻⁶⁸

Mit einem Bis(NHC) als verbindendem Liganden ist die Synthese eines Iridium-Rhodium-Komplexes gelungen.¹⁷⁰ Dazu wurde aus dem Bisimidazoliumdichlorid zunächst das freie Dicarben hergestellt, welches bei der Reaktion mit $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ in Ethanol eine Mischung des

dinuklearen Komplexes und des Mono-NHC-Komplexes ergab (Schema 73). Durch Deprotonierung mit Cäsiumcarbonat konnte die unbesetzte NHC-Einheit mit $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ zum heterobimetallischen Komplex umgesetzt werden. Von Nachteil dabei ist, dass der Mono-Iridium-Komplex nicht selektiv hergestellt werden konnte, sondern vom dinuklearen Iridium-Komplex abgetrennt werden musste. In dieser Arbeit ist es dagegen aufgrund der Schwefelfunktionalisierung des Bis(NHC)-Vorläufers gelungen, zunächst das thiolsubstituierte Triazoliumsalz mit einer milden Base selektiv zu deprotonieren und an ein Metallzentrum zu binden. Die weniger reaktive zweite Triazolium-Einheit blieb erhalten und konnte im folgenden Schritt an ein weiteres Metallzentrum koordiniert werden.

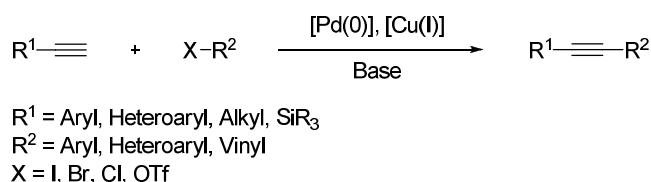


Schema 73: Synthese eines Iridium-Rhodium-Komplexes mit Bis(NHC)-Liganden nach Raynal *et al.*¹⁷⁰

4.8. Katalysen

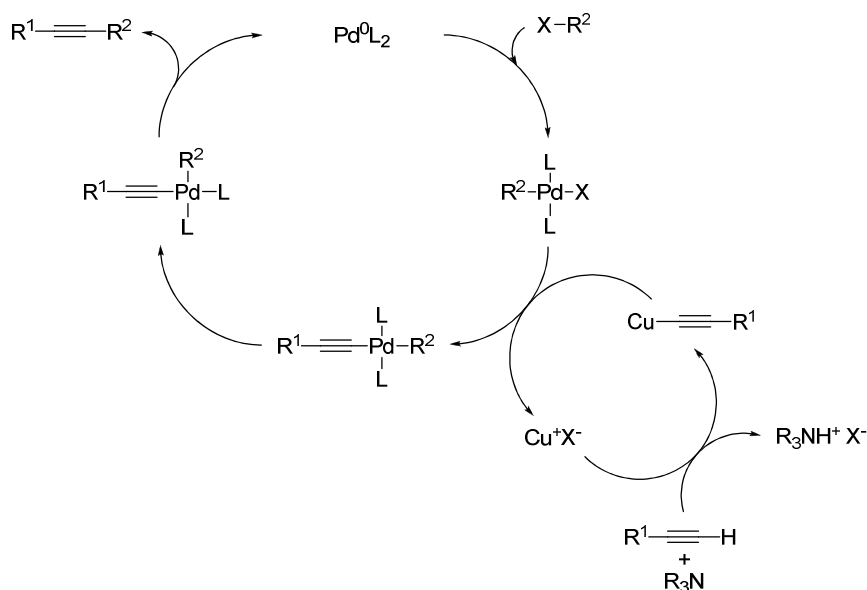
4.8.1. Sonogashira-Reaktion

Die Sonogashira-Reaktion ermöglicht die Kupplung von endständigen Alkinen mit Aryl- oder Vinylhalogeniden (oder -triflaten) unter Palladium(0)-Kupfer(I)-Katalyse (Schema 74) und wurde erstmals von Sonogashira und Hagihara im Jahre 1975 durchgeführt.¹⁷¹



Schema 74: Palladium(0)-Kupfer(I)-katalysierte Kupplung von endständigen Alkinen mit Aryl- oder Vinylhalogeniden unter $\text{C}(\text{sp})\text{—C}(\text{sp}^2)$ -Bindungsknüpfung nach Sonogashira.¹⁷¹

Es wird angenommen, dass die beiden Metallzentren die Reaktion über zwei unabhängige Zyklen katalysieren.¹⁷² Der Palladiumzyklus entspricht dem anderer Kreuzkupplungsreaktionen¹⁷³ und beginnt bei der katalytisch aktiven Pd(0)-Spezies (Schema 75). Der [Pd(0)L₂]-Komplex kann aus eingesetzten Pd(0)-Komplexen wie Pd(PPh₃)₄ oder durch *in situ* Reduktion von Pd(II)-Vorläufern erhalten werden. Diese Reduktion erfolgt durch Reaktion mit dem Kupferorganyl, wobei nach reduktiver Eliminierung homgekoppeltes Diin als Nebenprodukt entsteht, oder durch ein in der Reaktion eingesetztes Amin oder Phosphan.

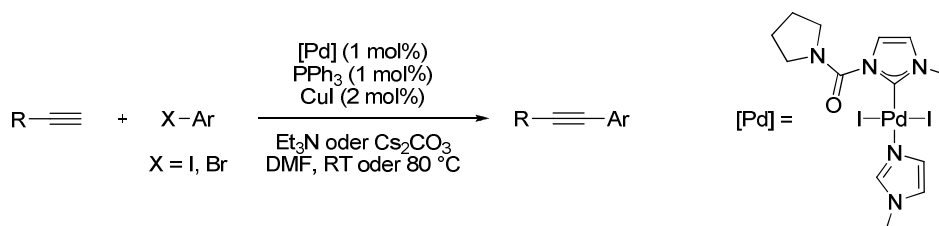


Schema 75: Angenommener Katalysezyklus der Kupfer(I)-cokatalysierten Sonogashira-Reaktion.¹⁷²

An die Pd(0)-Spezies erfolgt im ersten Schritt des Katalysezyklus die oxidative Addition des Aryl- oder Vinylhalogenids, die als geschwindigkeitsbestimmender Schritt der Reaktion gilt.¹⁷⁴ Die Barriere der oxidativen Addition von Arylhalogeniden steigt in der Reihenfolge $\text{ArI} < \text{ArBr} < \text{ArCl}$. Im folgenden Schritt wird das Acetylid vom Kupfer auf das Palladium transmetalliert. Das Kupferacetylid entsteht im Kupferzyklus durch Deprotonierung des terminalen Alkins mit Hilfe der eingesetzten organischen oder anorganischen Base. Nach einer *cis/trans*-Isomerisierung am Palladium, die die austretenden Gruppen in räumliche Nähe zueinander bringt, entsteht das gekoppelte Alkin durch reduktive Eliminierung, wobei der Katalysator [Pd(0)L₂] zurückgebildet wird. Bei Anwesenheit eines Oxidationsmittels wie Sauerstoff kann die Bildung von Diinen durch Kupfer-katalysierte Glaser-Kupplung¹⁷⁵ signifikant werden. Um dies zu vermeiden, kann die Sonogashira-Reaktion auch kupferfrei geführt werden.^{146a, 176} Dieser Katalysezyklus verläuft vermutlich im zweiten Schritt über einen π -Alkin-Palladium(II)-Komplex, wodurch das terminale Alkinproton acider werden würde.¹⁷⁷

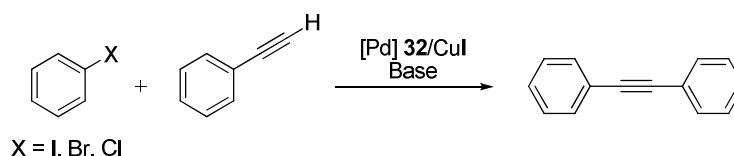
Das komplexierte Alkin wird durch die eingesetzte Base deprotoniert unter Bildung eines Palladium-Acetylid-Komplexes, von dem das Kupplungsprodukt reaktiv eliminiert wird.

Mittlerweile haben sich NHC neben den häufig verwendeten Phosphanen als Liganden für Palladium in Kreuzkupplungsreaktionen etabliert.¹⁷⁸ Auch in der Sonogashira-Reaktion konnten verschiedene NHC-Palladium(0)- und NHC-Palladium(II)-Komplexe erfolgreich eingesetzt werden.¹⁷⁹ Batey *et al.* beschreiben eine erfolgreiche Verwendung des von ihnen synthetisierten carbamoylsubstituierten NHC-Palladium(II)-Komplexes in der Sonogashira-Reaktion unter milden Bedingungen (Schema 76).¹⁸⁰



Schema 76: Durch einen NHC-Palladium(II)-Komplex nach Batey *et al.* und Kupfer(I)iodid katalysierte Sonogashira-Reaktion.¹⁸⁰

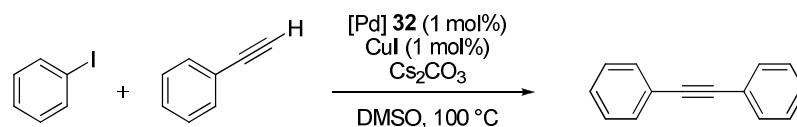
In Anlehnung an diese Vorschrift sollte auch der in dieser Arbeit synthetisierte Bis(NHC-thiolato)palladium(II)-Komplex **32** (als *cis*-/*trans*-Gemisch) auf seine katalytische Aktivität in der Sonogashira-Reaktion getestet werden. Dabei sollte auf den Zusatz von Phosphanen als zusätzliche Liganden verzichtet werden. Als Modellreaktion wurde die Kupplung der unsubstituierten Halogenbenzole Iod-, Brom- und Chlorbenzol als Aktivitätsreihe mit Phenylacetylen zu Diphenylacetylen untersucht (Schema 77). Die Substrate wurden dazu in folgenden Verhältnissen eingesetzt: 1.0 eq (0.50 mmol) Halogenbenzol, 1.2 eq (0.60 mmol) Phenylacetylen und 1.5 eq (0.75 mmol) Base in 0.5 mL Lösungsmittel bei einer Katalysatorkonzentration von 2 mol% [Pd] **32** und 2 mol% CuI. Als interner Standard für die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemischs wurde jedem Ansatz 25 μ L Dodecan zugesetzt.



Schema 77: Sonogashira-Kupplung von unsubstituierten Halogenbenzolen mit Phenylacetylen zu Diphenylacetylen unter Einsatz von Kupfer(I)iodid und Bis(NHC-thiolato)palladium(II)-Komplex **32** als Katalysatoren.

In der praktischen Durchführung wurden alle Feststoffe in ein GC-Glas (1.5 mL) eingewogen und unter Argonatmosphäre gesetzt. Danach wurden das Lösungsmittel, der Standard, Phenylacetylen sowie das Halogenbenzol durch das Septum im Deckel zugespritzt. Die Reaktionsmischung wurde bei der angegebenen Temperatur gut gerührt und der Fortschritt der Reaktion mittels Gaschromatographie bestimmt. Dazu wurde nach definierten Zeitabständen 10-15 μL der Reaktionslösung durch das Septum im Deckel entnommen und über Celite filtriert. Mit 5 mL Diethylether wurde eluiert und diese verdünnte Lösung gaschromatographisch untersucht. Zur Gaschromatographie wurde ein Shimadzu Gaschromatograph GC-2010 verwendet. Chromatogramme wurden mit einer FSSE54CB025 Polyphenylmethylsiloxan-Säule (30 m x 0.32 mm, Schichtdicke 0.25 μm , Flussrate 1.71 mL/min) mit folgendem Temperaturprogramm aufgenommen: Injektionstemperatur 60 $^{\circ}\text{C}$ (3 min), Heizrate 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bis 250 $^{\circ}\text{C}$ (19 min), 250 $^{\circ}\text{C}$ (3 min). Als Trägergas wurde Helium, als Detektor ein Flammenionisationsdetektor verwendet. Responsefaktoren wurden nicht bestimmt. Die Beendigung der Reaktion wurde durch das vollständige Verschwinden des Peaks für das Halogenbenzol im Chromatogramm festgestellt.

Für Untersuchungen zu Lösungsmittel, Base und Reaktionstemperatur wurde Iodbenzol als reaktivstes der zu untersuchenden Halogenbenzole eingesetzt. DMF und DMSO wurden als polare hochsiedende Lösungsmittel getestet, in denen sich der Palladium-Komplex gut löst. Mit Triethylamin als Base bei einer Reaktionstemperatur von 80 $^{\circ}\text{C}$ zeigte sich in beiden Lösungsmitteln ein Umsatz zum Produkt Diphenylacetylen. Die Reaktion verlief in DMSO schneller als in DMF, weshalb in folgenden Tests immer DMSO als Lösungsmittel verwendet wurde. Bei einer Verringerung der Reaktionstemperatur auf 50 $^{\circ}\text{C}$ konnte kein Umsatz festgestellt werden. Durch den Ersatz von Triethylamin gegen Cäsiumcarbonat (bei 80 $^{\circ}\text{C}$) verlief die Reaktion deutlich schneller. Hier konnte ein vollständiger Umsatz nach 2.5 h beobachtet werden. Durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 100 $^{\circ}\text{C}$ konnte die Reaktionsgeschwindigkeit nochmals gesteigert werden. Deshalb wurde die Katalysatorkonzentration von Kupfer und Palladium auf 1 mol% gesenkt. In DMSO bei 100 $^{\circ}\text{C}$ wurde nun ein vollständiger Umsatz nach 30 min gemessen (Schema 78).



Schema 78: Optimierte Reaktionsbedingungen für die Sonogashira-Kupplung von Iodbenzol mit Phenylacetylen.

Unter diesen optimierten Bedingungen wurden auch Brom- und Chlorbenzol als Substrate getestet. Brombenzol reagierte nur langsam: Obwohl die Reaktion nach zwei Tagen schon weit fortgeschritten war, dauerte es sieben Tage bis Brombenzol vollständig zu Diphenylacetylen abreagierte (Tabelle 3). Chlorbenzol ließ sich nicht aktivieren; auch nach 48 h war keine Reaktion zu verzeichnen. In den Gaschromatogrammen wurde bei keiner der Reaktionen eine Bildung von Nebenprodukten beobachtet.

Tabelle 3: Übersicht der Ergebnisse der Sonogashira-Kupplung von Phenylacetylen mit unsubstituierten Halogenbenzolen in DMSO bei 100 °C unter Verwendung von Cäsiumcarbonat als Base sowie jeweils 1 mol% an Kupfer(I)iodid und Bis(NHC-thiolato)palladium(II)-Komplex **32**.

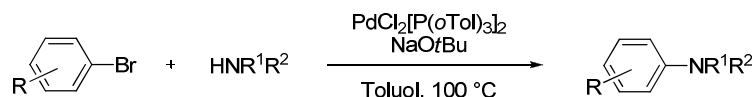
Halogenbenzol	Katalyse	Reaktionszeit	Isolierte Ausbeute
Iodbenzol	☑	30 min	81 %
Brombenzol	☑	7 d	81 %
Chlorbenzol	☒	---	---

Um die isolierte Ausbeute zu bestimmen, wurde das Lösungsmittel DMSO in ersten Versuchen mittels eines Kühlfingers bei Raumtemperatur im Hochvakuum entfernt. Diese Aufarbeitungsmethode eignete sich jedoch nur bedingt, da das Produkt Diphenylacetylen im Hochvakuum schon bei Raumtemperatur sublimierte, wodurch die Ausbeute geschmälert wurde. Deshalb wurde im Folgenden das Produkt vom Lösungsmittel DMSO durch Ausschütteln der Reaktionsmischung gegen Diethylether/Wasser abgetrennt. Nach Säulenchromatographie (Kieselgel, Petrolether) wurde das Produkt rein erhalten. Seine Identität wurde mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie bestätigt. Die isolierten Ausbeuten der Umsetzungen von Iod- und Brombenzol betragen jeweils 81 %.

4.8.2. Buchwald-Hartwig-Aminierung

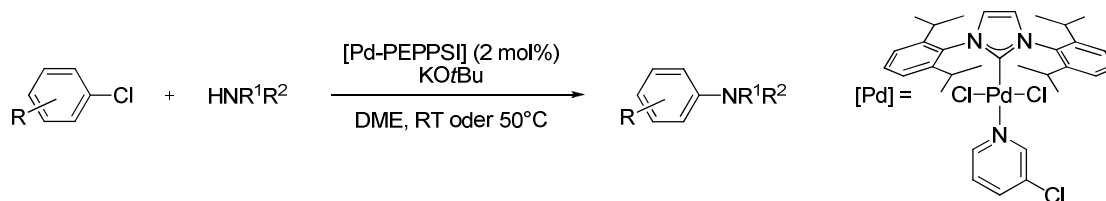
Die erste Palladium-katalysierte Kreuzkupplung von Arylbromiden mit freien sekundären Aminen gelang in unabhängigen Arbeiten Buchwald¹⁸¹ und Hartwig¹⁸² im Jahre 1995 (Schema 79). Die Arylaminierung verläuft wahrscheinlich ähnlich zu anderen Kreuzkupplungsreaktionen über die oxidative Addition des Arylhalogenids an eine Pd(0)-Spezies, gefolgt von der Anlage-

rung des Amins, welches durch die zugesetzte Base deprotoniert wird. Zur Abschließung des Katalysezyklus wird das Arylamin reaktiv eliminiert. Durch den Einsatz von bidentaten Phosphan-Liganden konnten bald auch primäre Amine in der Kreuzkupplung eingesetzt werden.¹⁸³ Die chelatisierenden Liganden sind vermutlich in der Lage, die als Konkurrenzreaktion auftretende β -Hydrid-Eliminierung durch Vermeidung von offenen Koordinationsstellen zu unterdrücken. Desweiteren konnte die Kupplungsreaktion auf Arylchloride und Aryltosylate¹⁸⁴ als Edukte ausgeweitet sowie asymmetrisch geführt werden.¹⁸⁵



Schema 79: Palladium-katalysierte Aminierung von Arylbromiden nach Buchwald.¹⁸¹

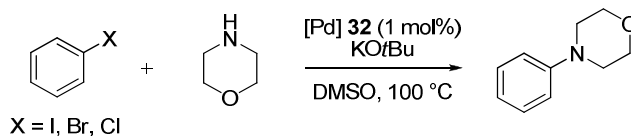
Während zunächst eine große Anzahl verschiedener Phosphan-Liganden in der Aminierung verwendet wurde,¹⁸⁶ setzt man mittlerweile auch NHC als Liganden am Palladium ein.^{178b} Organ *et al.* synthetisierten wohldefinierte und einfach herzustellende NHC-Palladium(II)-Komplexe, die sogenannte PEPPSI-Serie (PEPPSI = pyridine-enhanced precatalyst preparation stabilization and initiation), die sie erfolgreich als Präkatalysatoren in der Aminierung einsetzen (Schema 80).¹⁸⁷ Neben Kalium-*tert*-Butanolat wurde auch die mildere Base Cäsiumcarbonat verwendet, die jedoch etwas schlechtere Ausbeuten lieferte.



Schema 80: Aminierung von Arylchloriden mit sekundären Aminen, katalysiert durch einen Palladium-PEPPSI-Komplex nach Organ *et al.*¹⁸⁷

In Anlehnung an diese Ergebnisse wurde die Aktivität des Bis(NHC-thiolato)palladium(II)-Komplexes **32** in der Aminierung von unsubstituierten Halogenbenzolen mit Morpholin als Modellreaktion untersucht (Schema 81). Wie in der Sonogashira-Reaktion (s. 4.8.1) wurde DMSO als Lösungsmittel verwendet, als Base wurde Kalium-*tert*-butanolat eingesetzt. Die stöchiometrischen Verhältnisse der Substrate (0.50 mmol Halogenbenzol, 0.60 mmol Amin, 0.75 mmol Base) und die praktische Durchführung entsprechen denen der Sonogashira-Reaktion. Zunächst wurde Iodbenzol mit 2 mol% des Palladium-Katalysators **32** bei 80 °C umgesetzt.

Nach 6 h hatte laut Gaschromatogramm alles Iodbenzol zu *N*-Phenylmorpholin reagiert ohne Bildung von Nebenprodukten. Trotz Verringerung der Katalysatorkonzentration auf 1 mol% wirkte sich eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 100 °C stark beschleunigend aus. Die Umsetzung zu *N*-Phenylmorpholin war nach 45 min vollständig.



Schema 81: Aminierung von unsubstituierten Halogenbenzolen mit Morpholin zu *N*-Phenylmorpholin unter Verwendung des Bis(NHC-thiolato)palladium(II)-Komplexes **32** als Katalysator.

Unter diesen Bedingungen wurden auch die brom- und chlorsubstituierten Benzole in dieser Reaktion eingesetzt. Brombenzol reagierte dabei genauso schnell wie Iodbenzol (Beendigung der Reaktion nach 45 min), während Chlorbenzol im Gegensatz zur Sonogashira-Reaktion zwar aktiviert werden konnte, aber deutlich langsamer reagierte (Tabelle 4). Die Reaktion lief hauptsächlich innerhalb der ersten drei Stunden ab, jedoch war erst nach 24 h kein Chlorbenzol mehr zu detektieren.

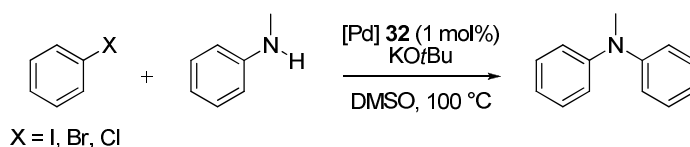
Tabelle 4: Übersicht der Ergebnisse der Aminierung von unsubstituierten Halogenbenzolen mit Morpholin in DMSO bei 100 °C unter Verwendung von Kalium-*tert*-butanolat als Base sowie 1 mol% an Bis(NHC-thiolato)-palladium(II)-Komplex **32**.

Halogenbenzol	Katalyse	Reaktionszeit	Isolierte Ausbeute
Iodbenzol	☑	45 min	39 %
Brombenzol	☑	45 min	58 %
Chlorbenzol	☑	24 h	50 %

Um die isolierten Ausbeuten zu bestimmen, wurde wie bei der Sonogashira-Reaktion zunächst versucht, das Lösungsmittel DMSO mit Hilfe eines Kühlfingers im Hochvakuum zu entfernen. Dabei wurden aber ebenfalls durch Sublimation des Produkts nur sehr schlechte Ausbeuten erzielt. Durch Ausschütteln der Reaktionsmischung gegen Diethylether/Wasser und anschließender säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Pentan/Diethylether 5:1) konnten die Ausbeuten auf ca. 50 % gesteigert werden.

Da die Ausbeuten nicht zufriedenstellend waren, wurde versucht, das aliphatische Amin Morpholin gegen das aromatische Amin *N*-Methylanilin zu ersetzen, dessen Kupplungsprodukt *N*-Methyldiphenylamin weniger stark flüchtig ist. Unter analogen Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen sind die Reaktionszeiten und Ausbeuten vergleichbar zu der Aminierung mit Morpholin. Die Reaktionszeit von Iod- und Brombenzol ist mit 30 min etwas schneller, die Ausbeuten konnten mit knapp 50 % nicht gesteigert werden (Tabelle 5).

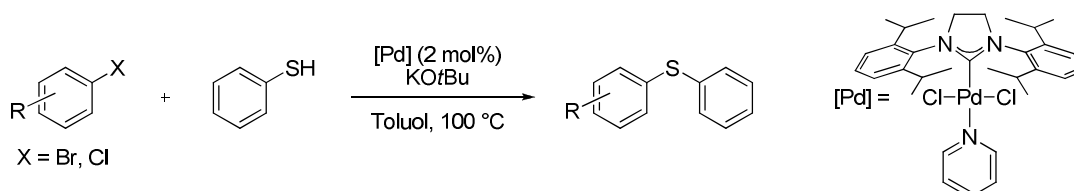
Tabelle 5: Übersicht der Ergebnisse der Aminierung von unsubstituierten Halogenbenzolen mit *N*-Methylanilin in DMSO bei 100 °C unter Verwendung von Kalium-*tert*-butanolat als Base sowie 1 mol% an Bis(NHC-thiolato)-palladium(II)-Komplex **32**.



Halogenbenzol	Katalyse	Reaktionszeit	Isolierte Ausbeute
Iodbenzol	☑	30 min	48 %
Brombenzol	☑	30 min	48 %
Chlorbenzol	☑	24 h	45 %

4.8.3. Kohlenstoff-Schwefel-Kupplungsreaktion

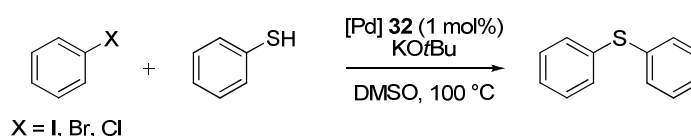
Neben Kohlenstoff-Stickstoff-Kupplungen sind auch Kohlenstoff-Sauerstoff- und Kohlenstoff-Schwefel-Bindungsknüpfungen durch Kreuzkupplungsreaktionen möglich.¹⁸⁸ Letzteren wurde bisher vergleichsweise wenig Beachtung geschenkt,¹⁸⁹ obwohl schwefelhaltige Substanzen vielfältige Anwendungen besitzen.¹⁹⁰



Schema 82: Kupplung von Halogenbenzolen mit Thiophenol mit Hilfe eines NHC-Palladium(II)-Komplexes nach Shi *et al.*¹⁹¹

Da NHC-Palladium-Komplexe erfolgreich in der C-S-Kupplung eingesetzt wurden (Schema 82),¹⁹¹ sollte der Bis(NHC-thiolato)palladium(II)-Komplex **32** auch auf seine Aktivität in dieser Reaktion untersucht werden. Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Aminierung (s. 4.8.2) wurde die Kupplung von unsubstituierten Halogenbenzolen mit Thiophenol untersucht (Tabelle 6). Die Reaktion verlief deutlich langsamer als die Aminierungsreaktion. Es konnten auch nur die leichter zu aktivierenden Halogenbenzole Iod- und Brombenzol zu Diphenylsulfid umgesetzt werden. Die Ausbeuten waren jedoch mit ca. 80 % zufriedenstellend. Die Bildung von Diphenyldisulfid durch Oxidation des Thiophenols durch das Lösungsmittel DMSO wurde nicht beobachtet.

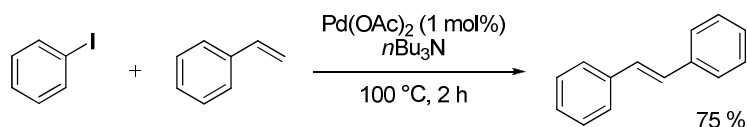
Tabelle 6: Übersicht der Ergebnisse der C-S-Bindungsknüpfung durch die Reaktion von unsubstituierten Halogenbenzolen mit Thiophenol in DMSO bei 100 °C unter Verwendung von Kalium-*tert*-butanolat als Base sowie 1 mol% an Bis(NHC-thiolato)palladium(II)-Komplex **32**.



Halogenbenzol	Katalyse	Reaktionszeit	Isolierte Ausbeute
Iodbenzol	☑	24 h	86 %
Brombenzol	☑	24 h	78 %
Chlorbenzol	☒	---	---

4.8.4. Heck-Reaktion

Bei der Heck-Reaktion handelt es sich um eine Palladium-katalysierte Kreuzkupplung zwischen einem Arylhalogenid und einem Olefin unter Einwirkung einer Base (Schema 83). Sie ist benannt nach ihrem Entdecker Richard F. Heck,¹⁹² der für seine Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen 2010 zusammen mit Ei-ichi Negishi and Akira Suzuki den Nobelpreis für Chemie erhielt. Die Reaktion wird auch als Mizoroki-Heck-Reaktion bezeichnet, um Forschungsarbeiten von Tsutomu Mizoroki zu bedenken, der in unabhängigen Arbeiten ebenfalls die Kupplung von Iodbenzol mit Styrol zu *trans*-Stilben unter Palladiumchlorid-Katalyse beschreibt.¹⁹³

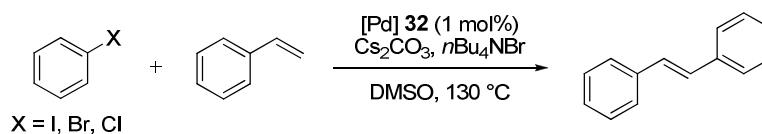


Schema 83: Synthese von *trans*-Stilben aus Iodbenzol und Styrol in Gegenwart von Tri-*n*-butylamin als Base und Palladiumacetat als Katalysator nach Heck.¹⁹²

Auf dem Gebiet der Heck-Reaktion wurde seit ihrer Entdeckung Anfang der siebziger Jahre intensiv geforscht. So kann die Reaktion heutzutage mit einer Vielzahl an Olefinen (mit elektronenziehenden oder elektronenschiebenden Substituenten) und Elektrophilen (Aryle oder Vinyls mit Halogeniden, Tosylaten oder Triflaten als Abgangsgruppen), inter- und intramolekular sowie asymmetrisch durchgeführt werden.¹⁹⁴ Zudem wird sie zur Synthese von Naturstoffen und zur Herstellung von Feinchemikalien angewendet.¹⁹⁵

Wie auch in anderen Kreuzkupplungsreaktionen können auch hier NHC erfolgreich als Liganden eingesetzt werden.¹⁹⁶ Deshalb wurde der Bis(NHC-thiolato)palladium(II)-Komplex **32** in der Heck-Reaktion von Iod-, Brom- und Chlorbenzol mit Methylacrylat unter den in der Sonogashira-Reaktion erprobten Bedingungen (s. Schema 78) in DMSO bei 100 °C mit 1 mol% Palladium-Katalysator und Cäsiumcarbonat als Base getestet. Da bei keiner der Reaktionen, auch nicht bei einer erhöhten Reaktionstemperatur von 130 °C, eine Umsetzung erkennbar war, lag die Vermutung nahe, dass Methylacrylat (bp = 80 °C) zu schnell aus der Reaktionsmischung verdampfte, bevor eine Reaktion eintreten konnte. Deshalb wurden weitere Versuche mit dem höhersiedenden Styrol (bp = 145 °C) unternommen. Um die Reaktivität zu erhöhen, wurden zusätzlich 0.2 eq Tetrabutylammoniumbromid als Additiv zugegeben.¹⁹⁷ Nach 24 h bei 130 °C reagierte Iodbenzol vollständig zu *trans*-Stilben (Tabelle 7). Brombenzol zeigte dagegen einen vollständigen Umsatz erst nach 21 Tagen. Chlorbenzol konnte nicht aktiviert werden; auch nach fünf Tagen zeigte das Gaschromatogramm keine Bildung von *trans*-Stilben.

Tabelle 7: Heck-Reaktion von unsubstituierten Halogenbenzolen mit Styrol zu *trans*-Stilben unter Verwendung von Cäsiumcarbonat als Base, Tetrabutylammoniumbromid als Additiv und einer Konzentration des Palladium-Komplexes **32** von 1 mol%.



Halogenbenzol	Katalyse	Reaktionszeit	Isolierte Ausbeute
Iodbenzol	☑	24 h	58 %
Brombenzol	☑	21 d	12 %
Chlorbenzol	☒	---	---

4.8.5. Suzuki-Kupplung

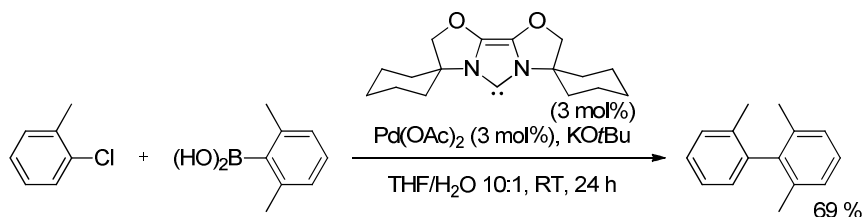
Bei der Suzuki-Reaktion handelt es sich um eine Palladium-katalysierte Kreuzkupplung zwischen einer bororganischen Verbindung und einem Aryl- oder Vinylhalogenid (Schema 84). Entdeckt wurde sie 1979 von Akira Suzuki, nach dem sie benannt ist.¹⁹⁸



Schema 84: Palladium-katalysierte Kreuzkupplung nach Suzuki.¹⁹⁸

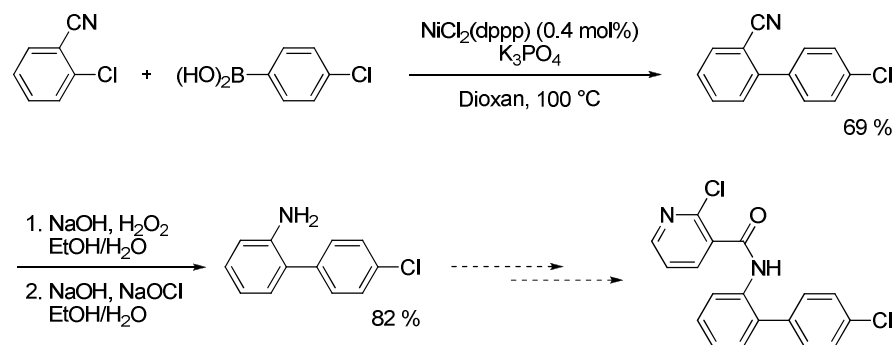
Die bororganische Verbindung transmetalliert dabei einen organischen Rest auf die Palladium-Spezies nach der oxidativen Addition des Aryl- oder Vinylhalogenids. Die Base dient zur Aktivierung der Borverbindung unter Bildung eines Boronatanions, ohne die die Reaktion nicht abläuft. Als bororganische Verbindungen können Organoborane, Organoborsäuren oder Organoboronsäureester eingesetzt werden,¹⁹⁹ welche einfach darzustellen und weniger toxisch als z.B. die bei der Stille-Kupplung²⁰⁰ verwendeten Stannane sind. Neben Aryl- und Vinylhalogeniden konnten auch Alkylbromide als Kupplungspartner eingesetzt werden.²⁰¹ Durch ihre milden Konditionen, hohe Toleranz von funktionellen Gruppen und die einfache Verfügbarkeit der bororganischen Verbindungen hat die Suzuki-Reaktion eine breite Anwendung in der organischen Synthese²⁰² sowie der Naturstoffsynthese²⁰³ gefunden. Neben häufig verwendeten

Phosphan-Liganden²⁰⁴ wurden auch NHC-Liganden²⁰⁵ sehr erfolgreich in der Suzuki-Kupplung eingesetzt (Schema 85).



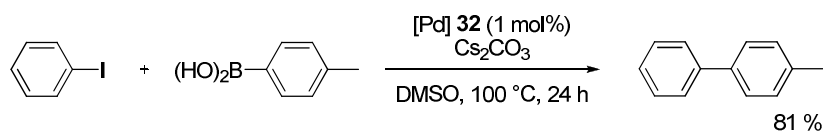
Schema 85: Suzuki-Kupplung von sterisch gehinderten Arylboronsäuren mit Arylchloriden unter Verwendung eines sterisch anspruchsvollen NHC-Liganden nach Glorius *et al.*²⁰⁵

Neben Palladium-Katalysatoren können in der Suzuki-Reaktion auch Komplexe mit Nickel als Metallzentrum eingesetzt werden. Der Vorteil liegt vor allem in den geringeren Kosten bei hoher katalytischer Aktivität.²⁰⁶ Wie in der Palladium-katalysierten Variante gilt Nickel in der Oxidationsstufe 0 als aktive Spezies. Die direkte Verwendung von Ni(0)-Komplexen wie $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ oder $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$ als Präkatalysatoren ist die einfachste Methode, jedoch sind diese Verbindungen aufgrund ihrer hohen Luft- und Feuchtigkeitssensibilität und ihrer Toxizität schwierig zu handhaben. Dazu kommt, dass sie verhältnismäßig teuer sind. Die günstigeren und einfacher zu handhabenden Ni(II)-Komplexe sind aber im Gegensatz zu Pd(II) nicht so einfach durch das Lösungsmittel, den Liganden oder die Base zu Ni(0) zu reduzieren. Um die Ni(0)-Spezies zu erzeugen, wurden deswegen in der Vergangenheit häufig Reduktionsmittel wie Zink zugesetzt,²⁰⁷ die Ni(II)-Präkatalysatoren mit Organometallverbindungen wie *n*BuLi umgesetzt²⁰⁸ oder die Reaktion bei höheren Temperaturen durchgeführt, wobei eine Homokupplung der bororganischen Verbindung unter Bildung von Ni(0) stattfindet.²⁰⁹ Mittlerweile sind Suzuki-Kupplungen unter Einsatz von Ni(II)-Komplexen bei Raumtemperatur ohne den Zusatz von Reduktionsmitteln möglich, die auch zur Synthese von industriellen Produkten geeignet sind (Schema 86).²¹⁰



Schema 86: Suzuki-Kupplung zur Darstellung von 2-Amino-4'-chlorbiphenyl unter Einsatz von $\text{NiCl}_2(\text{dppp})$ als Präkatalysator nach Zhao *et al.*^{210b} Diese Verbindung ist das Kernfragment des Fungizids Boscalid, welches derzeit über eine Palladium-katalysierte Suzuki-Kupplung (ca. 1000 Tonnen/Jahr) industriell hergestellt wird.²¹¹

Neben dem Bis(NHC-thiolato)palladium(II)-Komplex **32** sollte deshalb auch der Bis(NHC-thiolato)nickel(II)-Komplex **34** als Katalysator in der Suzuki-Reaktion getestet werden. Dazu wurde als Modellreaktion die Kupplung von Iodbenzol (1.0 eq) mit *para*-Tolylboronsäure (1.2 eq) in DMSO bei 100 °C verwendet, um zunächst die verschiedenen Basen (3.0 eq) Kalium-*tert*-Butanolat, Kaliumcarbonat, Cäsiumcarbonat, Kaliumphosphat und Kaliumhydroxid zu testen. Bei der Palladium-katalysierten Variante zeigten alle Basen außer Kaliumphosphat nach 24 h im Gaschromatogramm eine Reaktion zu 4-Methylbiphenyl, jedoch nur mit Cäsiumcarbonat wurde eine vollständige Umsetzung erreicht (Schema 87).



Schema 87: Suzuki-Kreuzkupplung zwischen Iodbenzol und *para*-Tolylboronsäure zu 4-Methylbiphenyl unter Verwendung des Bis(NHC-thiolato)palladium(II)-Komplexes **32** als Katalysator.

Bei der Nickel-katalysierten Reaktion zeigten nur die Umsetzungen mit Kalium-*tert*-Butanolat und Kaliumphosphat die Bildung von 4-Methylbiphenyl. Jedoch konnte bei jeder Reaktion die Bildung des Homokupplungsprodukts 4,4'-Dimethylbiphenyl nachgewiesen werden, weshalb die beobachteten Umsätze zum gewünschten Kreuzkupplungsprodukt gering waren. Der Nickel-Komplex **34** scheint empfindlicher auf Luftspuren zu reagieren als der Palladium-Komplex **32**, denn trotz analoger Reaktionsdurchführung unter Schutzgas konnte bei der Palladium-Variante kein Homokupplungsprodukt nachgewiesen werden. Eventuell spielt das Lösungsmittel DMSO als Oxidationsmittel von Ni(0) zu Ni(II) eine Rolle. Auch der Zusatz von Zinkstaub im Überschuss konnte den Nickel-Komplex nicht aktivieren. Deshalb wurde nur die Palladium-kataly-

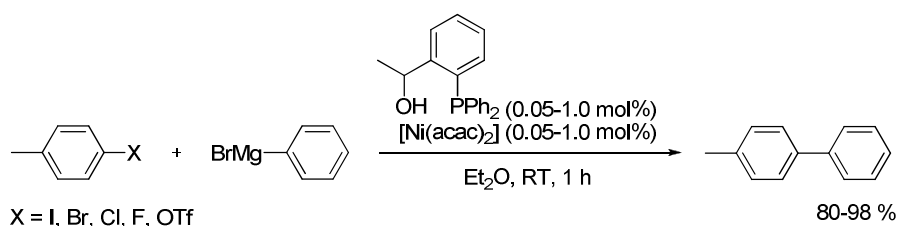
sierte Variante in der Umsetzung mit weiteren unsubstituierten Halogenbenzolen weiter getestet. Dabei zeigten leider weder Brom- noch Chlorbenzol nach 24 h eine Reaktion (Tabelle 8).

Tabelle 8: Ergebnisse der Suzuki-Kupplung von *para*-Tolylboronsäure mit unsubstituierten Halogenbenzolen zu 4-Methylbiphenyl katalysiert durch Palladium-Komplex **32**.

Halogenbenzol	Katalyse	Reaktionszeit	Isolierte Ausbeute
Iodbenzol	☑	24 h	81 %
Brombenzol	☒	---	---
Chlorbenzol	☒	---	---

4.8.6. Kumada-Kupplung

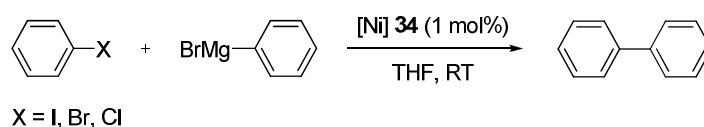
Die Kumada-Reaktion ist eine Nickel- oder Palladium-katalysierte Kupplung zwischen einem Alkyl-, Vinyl- oder Aryl-Grignard-Reagenz und einem Vinyl- oder Arylhalogenid²¹² und wurde in unabhängigen Arbeiten von Robert Corriu und Makoto Kumada 1972 beschrieben.²¹³ Sie war damit eine der ersten beschriebenen katalytischen Kreuzkupplungen und findet (meist in der kostengünstigeren Nickel-katalysierten Variante) immernoch eine breite synthetische Anwendung, z.B. bei der Funktionalisierung von Heterozyklen,²¹⁴ der Darstellung von sterisch gehinderten Biarylen,²¹⁵ der Synthese von Polythiophenen²¹⁶ oder der industriellen Produktion von Styrolderivaten.²¹⁷ Neben Aryliodiden, -bromiden und -chloriden können auch -fluoride in der Kumada-Kupplung eingesetzt werden (Schema 88).²¹⁸ Neben häufig benutzten bidentaten Phosphan-Liganden,²¹⁹ werden auch NHC-Liganden in der Kumada-Kupplung verwendet.^{215, 220} Durch die hochreaktiven Grignard-Verbindungen ist die Reaktion jedoch bei der Wahl des Lösungsmittels und der Toleranz von funktionellen Gruppen eingeschränkt, denn die Reagenzien sind anfällig für Protonolyse und addieren an Carbonylgruppen.



Schema 88: Kumada-Kupplung zwischen Phenylmagnesiumbromid und Tolyhalogeniden zu 4-Methylbiphenyl unter Verwendung eines Nickel(II)-Katalysators mit einem hydroxylsubstituierten Triphenylphosphan als Chelatliganden nach Yoshikai *et al.*²¹⁸

Nachdem der Einsatz des Bis(NHC-thiolato)nickel(II)-Komplexes **34** in der Suzuki-Reaktion fast nur zum Homokupplungsprodukt geführt hatte, sollte seine Eignung als Katalysator in der Kumada-Kupplung von Phenylmagnesiumbromid mit unsubstituierten Halogenbenzolen getestet werden. Das Grignard-Reagenz wurde als 3 M Lösung in Diethylether eingesetzt. Als Lösungsmittel wurden THF (bei Raumtemperatur) und Dioxan (bei 80 °C) in der Umsetzung von Iodbenzol mit 1 mol% Nickel-Komplex **34** getestet. Da beide Ansätze nach 24 h eine vollständige Reaktion zu Biphenyl zeigten, wurden weitere Reaktionen zunächst in THF bei Raumtemperatur durchgeführt. Dabei zeigte Iodbenzol nach 1.5 h und Brombenzol nach 4 h einen vollständigen Umsatz (Tabelle 9). Chlorbenzol konnte auch aktiviert werden, reagierte jedoch deutlich langsamer. Die Reaktion war erst nach zehn Tagen abgeschlossen. Um die Reaktionszeit zu verringern, wurde die Reaktion mit Chlorbenzol in THF bei 60 °C wiederholt. Dabei zeigte sich schon nach vier Tagen ein vollständiger Umsatz.

Tabelle 9: Ergebnisse der durch Nickel-Komplex **34** katalysierten Kumada-Kupplung von Phenylmagnesiumbromid mit unsubstituierten Halogenbenzolen zu Biphenyl in THF bei Raumtemperatur.

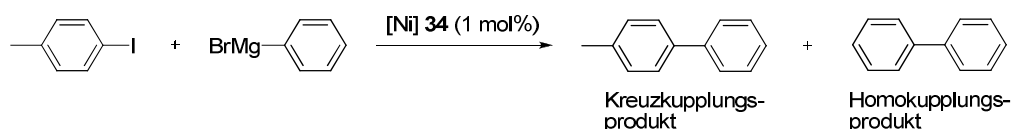


Halogenbenzol	Katalyse	Reaktionszeit	Isolierte Ausbeute
Iodbenzol	☑	1.5 h	61 %
Brombenzol	☑	4 h	87 %
Chlorbenzol	☑	10 d (4 d) ^a	70 % (88 %) ^a

^a in THF bei 60 °C

Da Homo- und Kreuzkupplungsprodukt bei der Reaktion von unsubstituierten Halogenbenzolen mit Phenylmagnesiumbromid identisch sind, wurde die Reaktion mit *para*-Iodtoluol wiederholt, um den Anteil an Homokupplungsprodukt im Gesamtprodukt zu bestimmen. Hier wird bei Homokupplung Biphenyl und bei Kreuzkupplung das aus der Suzuki-Reaktion bekannte 4-Methylbiphenyl gebildet (Schema 89). Nach 1.5 h bei Raumtemperatur in THF zeigte das Gaschromatogramm wie bei der Reaktion mit unsubstituiertem Iodbenzol einen vollständigen Verbrauch des Edukts unter Bildung von 4-Methylbiphenyl und Biphenyl im Verhältnis von ca.

2:1. Die Bildung des Homokupplungsprodukts tritt aufgrund der notwendigen Aktivierung von Ni(II) zu Ni(0) durch reduktive Eliminierung auf, weshalb das Grignard-Reagenz immer in leichtem Überschuss eingesetzt wurde.

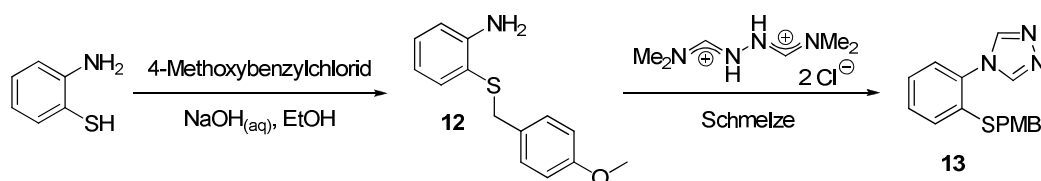


Schema 89: Kumada-Kupplung von *para*-Iodtoluol mit Phenylmagnesiumbromid unter Bildung von Kreuz- und Homokupplungsprodukt.

Eine Temperaturerhöhung hatte nicht nur Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, sondern auch auf das Verhältnis von Homo- zu Kreuzkupplungsprodukt. Bei 60 °C in THF verkürzte sich die Reaktionszeit auf 15 min und das Verhältnis verändert sich auf ca. 3:1 zugunsten des Kreuzkupplungsprodukts. Bei 80 °C in Dioxan ist das *para*-Iodtoluol ebenfalls nach 15 min vollständig verbraucht, wobei 4-Methylbiphenyl und Biphenyl im Verhältnis von ca. 7:1 entstehen. Bei höheren Temperaturen scheinen auch andere Aktivierungsmechanismen zur Reduktion von Nickel(II) zur aktiven Nickel(0)-Spezies eine Rolle zu spielen.

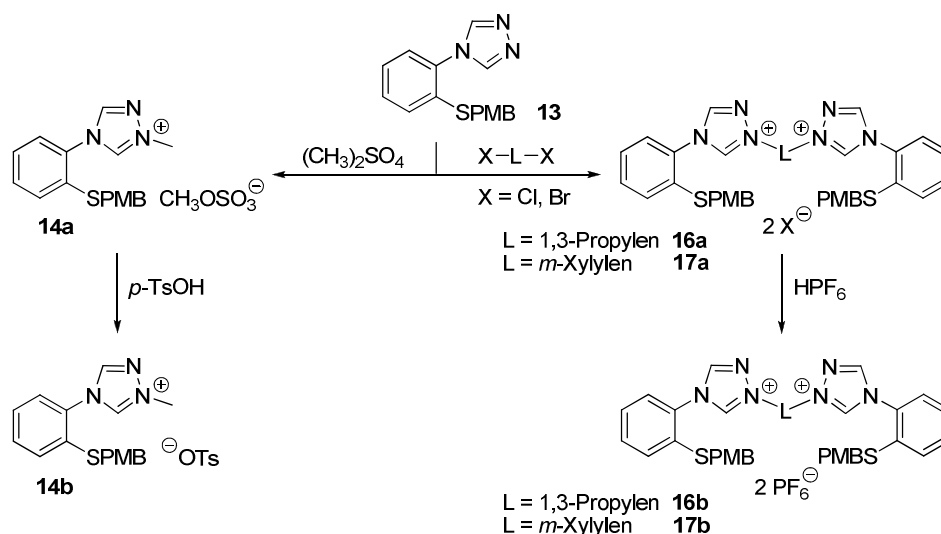
4.9. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten erfolgreich thiofunktionalisierte NHC-Vorläufer auf 1,2,4-Triazolbasis hergestellt werden. Bei den Synthesen wurde von 2-Aminothiophenol als käufliches Edukt ausgegangen. Dessen Schwefelfunktion musste zunächst geschützt werden, um im nächsten Schritt das 1,2,4-Triazol aus der Aminogruppe aufbauen zu können. Als geeignet erwies sich die *para*-Methoxybenzylschutzgruppe (PMB), die selektiv an die Thiofunktion gebunden werden konnte (Schema 90).



Schema 90: Synthese des schwefelfunktionalisierten 1,2,4-Triazols **13** aus 2-(4-Methoxybenzylthio)anilin (**12**) und *N,N*-Dimethylformamidazindihydrochlorid durch Transaminierung.

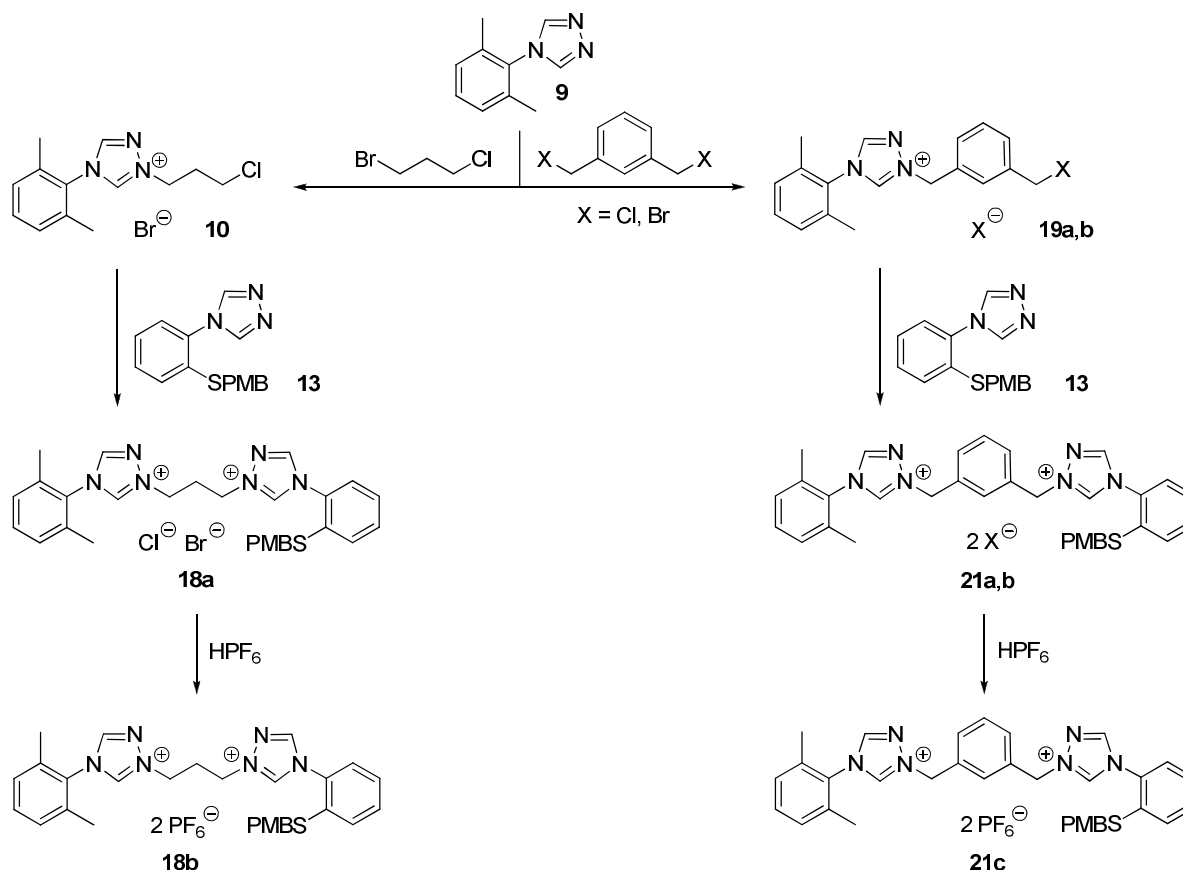
Um das 1,2,4-Triazol **13** aus 2-(4-Methoxybenzylthio)anilin (**12**) herstellen zu können, wurde die Vorschrift von Naik *et al.*³⁶ zur Synthese von 4-Aryl-1,2,4-triazolen aus Anilinen und *N,N*-Dimethylformamidazindihydrochlorid weiterentwickelt. Bisher konnten auf diesem Weg nur aromatische Amine mit *para*-Substituenten umgesetzt werden, nicht jedoch stärker sterisch gehinderte Aniline mit Substituenten in *ortho*-Stellung. Durch Reaktion des Amins mit dem *N,N*-Dimethylformamidazindihydrochlorid ohne Lösungsmittel in der Schmelze konnte das gewünschte schwefelfunktionalisierte 1,2,4-Triazol **13** erhalten werden, ohne dass der Verlust der Schutzgruppe beobachtet wurde. Diese Reaktionsvorschrift wurde von Alexander Siegle im Rahmen seiner Bachelorarbeit^{136a} auf weitere sterisch gehinderte *ortho*-substituierte Aniline angewandt und in der Fachzeitschrift *Synthesis* veröffentlicht.^{136b} Das schwefelfunktionalisierte 1,2,4-Triazol **13** konnte durch Methylierung mit Dimethylsulfat und anschließender Salzmetathese in das 1-Methyl-1,2,4-triazoliumtosylat **14b** überführt werden (Schema 91). Durch Reaktion mit den Dihalogeniden 1,3-Dibrompropan und α,α' -Dichlor-*meta*-xylen zur Einführung der Linker-Einheit konnten die symmetrischen schwefelfunktionalisierten Bistriazoliumsalze **16a** und **17a** erhalten werden. Um die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zu erhöhen, wurden die Dihalogenidsalze in die Bis(hexafluor)phosphate **16b** und **17b** überführt.



Schema 91: Synthese des Monotriazoliumsalzes **14a** durch Methylierung des schwefelfunktionalisierten Triazols **13** mit Dimethylsulfat sowie der symmetrischen Bistriazoliumsalze **16a** und **17a** durch Reaktion mit den Dihalogeniden 1,3-Dibrompropan bzw. α,α' -Dichlor-*meta*-xylen jeweils gefolgt von einer Salzmetathese zum Erhalt des Tosylats **14b** bzw. der Bis(hexafluor)phosphate **16b** und **17b**.

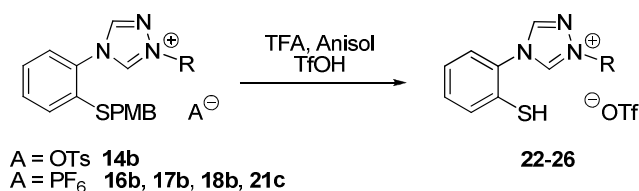
Um unsymmetrische Bistriazoliumsalze zu erhalten, wurde das nicht weiter funktionalisierte 4-(2,6-Dimethylphenyl)-1,2,4-*H*-triazol (**9**) mit 1-Brom-3-chlorpropan umgesetzt, wobei das Bromid durch das Triazol substituierte wurde (Schema 92). Das so erhaltene Monotriazoliumsalz

10 wurde in einer zweiten nukleophilen Substitution mit dem schwefelfunktionalisierten Triazol **13** zum unsymmetrischen Bistriazoliumsalz **18a** umgesetzt. Um das entsprechende Bistriazoliumsalz mit *meta*-Xylylen-Linker zu erhalten, wurde das 4-(2,6-Dimethylphenyl)-1,2,4-*H*-triazol (**9**) mit α,α' -Dichlor- und α,α' -Dibrom-*meta*-xylylen zu den Monotriazoliumsalzen **19a** bzw. **19b** umgesetzt. Aus diesen konnten ebenfalls im folgenden Schritt die unsymmetrischen Bistriazoliumsalze **21a** und **21b** hergestellt werden. Durch Salzmetathese wurden die Dihalogenidsalze in die Bishexafluorophosphate (**18b** und **21c**) überführt.



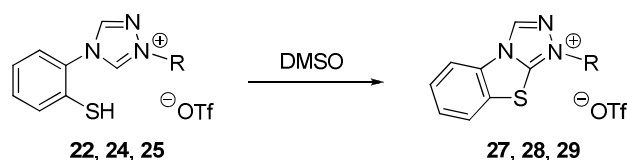
Schema 92: Synthese der unsymmetrischen Bistriazoliumsalze **18a** und **21a,b** durch Reaktion des 4-(2,6-Dimethylphenyl)-1,2,4-*H*-triazols (**9**) mit 1-Brom-3-chlorpropan und α,α' -Dichlor- bzw. α,α' -Dibrom-*meta*-xylylen zu den Monotriazoliumsalzen **10** und **19a,b**, die in einer zweiten nukleophilen Substitution mit dem 4-[2-(4-Methoxybenzylthio)phenyl]-1,2,4-*H*-triazol (**13**) umgesetzt wurden.

Im letzten kritischen Schritt der Ligandvorläufersynthese musste die *para*-Methoxybenzylschutzgruppe entfernt werden. Dies gelang unter stark sauren Bedingungen mit einem Überschuss an Trifluoressigsäure und Trifluormethansulfonsäure sowie Anisol als Abfangreagenz (Schema 93), wodurch die Triazoliumsalze in die Triflate **22-26** überführt wurden.



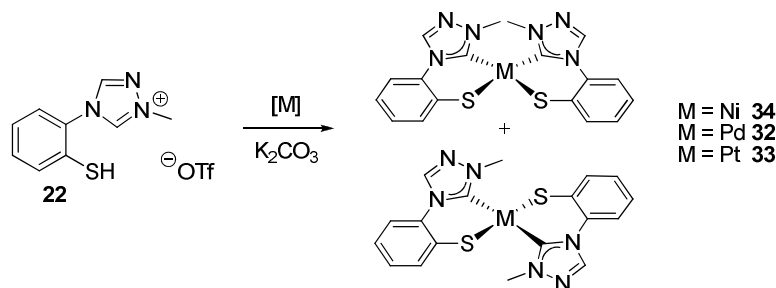
Schema 93: Entfernung der *para*-Methoxybenzylschutzgruppe unter stark sauren Bedingungen mit Trifluoressigsäure/Trifluormethansulfonsäure sowie Anisole als Abfangreagenz.

Die so erhaltenen Mono- und Bistriazoliumsalze **22**, **23**, **24** mit einer freien Thiolgruppe erwiesen sich als recht oxidationsstabil, so dass sie als Feststoffe an Luft gelagert werden konnten. Die symmetrischen Bistriazoliumsalze **25** und **26** mit zwei Thiolgruppen im Molekül waren dagegen weniger stabil. Bei der Oxidation der Thiophenole **22**, **24**, **25** mit Dimethylsulfoxid konnte gezeigt werden, dass dabei keine Disulfide entstehen, sondern ein Ringschluss zum Benzothiazol stattfindet (Schema 94).



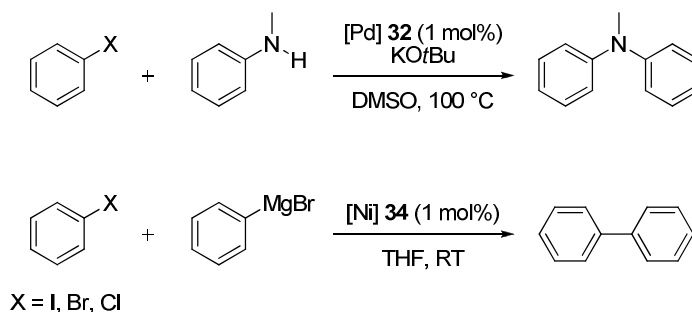
Schema 94: Oxidation der thiofunktionalisierten Triazoliumsalze durch Dimethylsulfoxid unter Ringschluss.

Die Eignung der thiofunktionalisierten Triazoliumsalze als NHC-Vorläufer wurde zunächst anhand des Monotriazoliumsalzes **22** untersucht und die Ergebnisse in der Fachzeitschrift *Journal of Organometallic Chemistry* veröffentlicht.¹⁴⁴ Nach Deprotonierung durch die milde Base Kaliumcarbonat konnte der C,S-Chelatligand an Nickel(II), Palladium(II) und Platin(II) gebunden werden (Schema 95). Die neutralen quadratisch-planaren Komplexe **32-34** wurden jeweils als Gemisch der *cis*-/*trans*-Isomere erhalten.



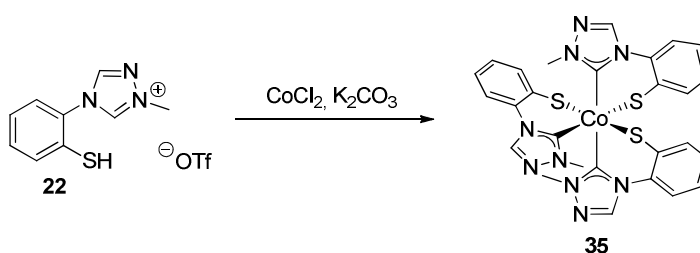
Schema 95: Synthese der Bis(NHC-Thiolato)-Komplexe **32-34** der Metalle Nickel, Palladium und Platin.

Der Bis(NHC-thiolato)palladium(II)-Komplex **32** wurde erfolgreich als Katalysator in verschiedenen Kreuzkupplungsreaktionen getestet, z.B. in der Aminierungsreaktion von unsubstituierten Halogenbenzolen mit *N*-Methylanilin. Unter Verwendung von 1 mol% des Palladium-Katalysators und Kalium-*tert*-butanolat als Base in DMSO bei 100 °C konnte neben Iod- und Brombenzol auch Chlorbenzol zu *N*-Methyldiphenylamin umgesetzt werden (Schema 96). Bis(NHC-thiolato)nickel(II) **34** wurde als Katalysator in der Kumada-Kupplung von Iod-, Brom- und Chlorbenzol mit Phenylmagnesiumbromid in THF bei Raumtemperatur verwendet.



Schema 96: Verwendung von Bis(NHC-thiolato)palladium(II) **32** und -nickel(II) **34** als Katalysatoren in der Aminierung bzw. Kumada-Kupplung von unsubstituierten Halogenbenzolen.

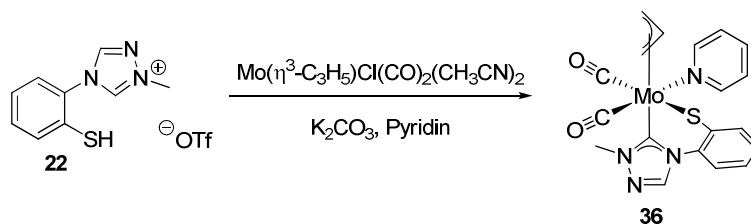
Nach der gelungenen Synthese der Bis(NHC-Thiolato)-Komplexe **32-34** der Elemente der Nickel-Triade konnte diese Synthesestrategie auch auf Kobalt als Zentralmetall angewendet werden. Bei der Umsetzung des Ligandvorläufers **22** mit Kobaltdichlorid wurde Co(II) zu Co(III) oxidiert und der neutrale oktaedrische Komplex **35** erhalten, in dem die drei C,S-Chelatliganden meridional (in Bezug auf die Schwefelatome) angeordnet sind (Schema 97).



Schema 97: Synthese des oktaedrischen Kobalt(III)-Komplexes **35** mit drei C,S-Chelatliganden.

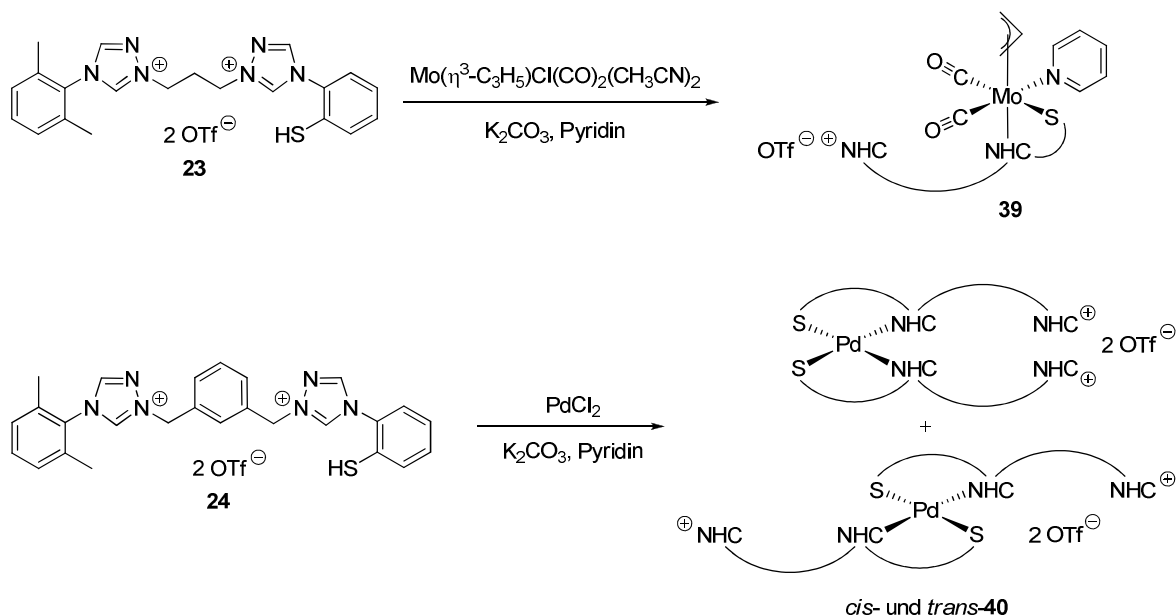
Doch nicht nur für späte Übergangsmetalle kann das thiofunktionalisierte Triazolylen als Ligand fungieren, sondern auch für frühere Übergangsmetalle wie Molybdän. Durch Reaktion mit dem η^3 -Allyldicarbonylmolybdän(II)-Komplex $\text{Mo}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ konnte der η^3 -Allyldicarbonyl(NHC-thiolato)molybdän(II)-Komplex **36** synthetisiert werden (Schema 98).

Es tritt nur ein Isomer des Komplexes auf, jedoch konnte die Anordnung der Liganden um das Zentralmetall ohne Einkristall-Röntgenstrukturanalyse nicht festgestellt werden.



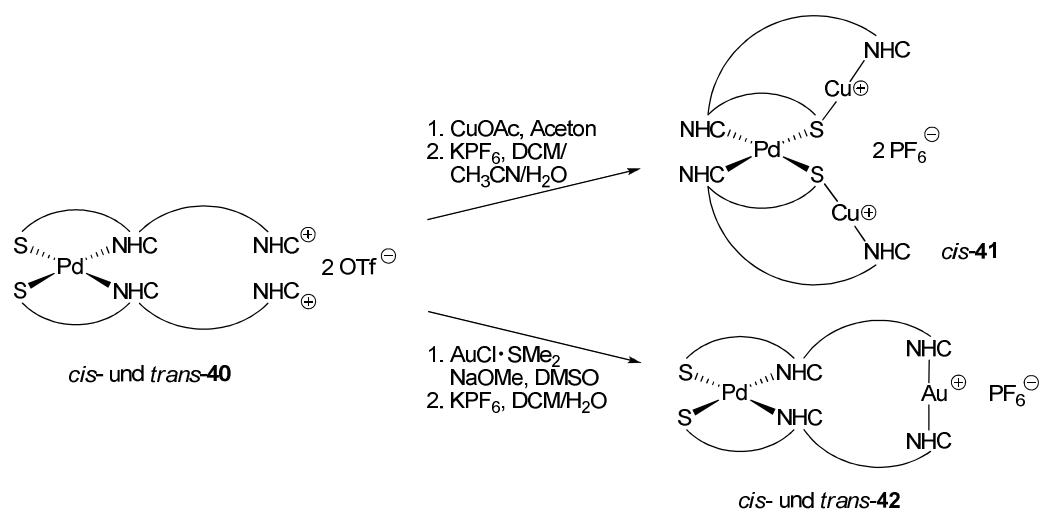
Schema 98: Synthese des η^3 -Allyldicarbonylmolybdän(II)-Komplexes **36** mit einem (NHC-Thiolato)-Liganden.

Ein entsprechender dinuklearer Molybdän-Komplex mit einem unsymmetrischen Bis(NHC-Thiolato)-Liganden als verbrückendes Element konnte nicht synthetisiert werden. Bei Versuchen hierzu stellte sich heraus, dass die thiofunktionalisierte Triazolium-Einheit durch die Base Kaliumcarbonat in Pyridin deprotoniert werden konnte, während die zweite nicht weiter funktionalisierte Triazolium-Einheit unter diesen Bedingungen keine Reaktion zeigte. Diese Erkenntnisse ließen sich zur Synthese des η^3 -Allyldicarbonylmolybdän-Komplexes **39** nutzen, in dem der unsymmetrische Bis(NHC)-Ligand über das NHC-Thiolato-Fragment an das Zentralmetall gebunden ist, während die zweite potentielle NHC-Einheit noch als Triazoliumsalz vorliegt (Schema 99).



Schema 99: Selektive Deprotonierung der unsymmetrischen schwefelfunktionalisierten Bis(NHC)-Vorläufer **23** und **24** mit Kaliumcarbonat in Pyridin zur Synthese des η^3 -Allyldicarbonyl(NHC-thiolato)molybdän(II)-Komplexes **39** und des Bis(NHC-thiolato)palladium(II)-Komplexes **40**, die mit der noch vorhandenen Triazolium-Einheit eine weitere potentielle Bindungsstelle besitzen.

Durch diese selektive Deprotonierung mit Kaliumcarbonat in Pyridin konnte auch der Palladium-Komplex **40** hergestellt werden, der zwei unsymmetrische Bis(NHC)-Liganden trägt, die jeweils nur über die NHC-Thiolato-Einheit an das Metall gebunden sind. Der quadratisch-planare Komplex **40** wurde als Gemisch der *cis*-/*trans*-Isomere erhalten. Im Falle des Molybdän-Komplexes **39** gelang es leider nicht, im Folgeschritt ein weiteres Metallzentrum an die zweite Koordinationsstelle zu binden. Der Palladium-Komplex **40** konnte jedoch erfolgreich mit Kupferacetat oder Goldchlorid-Dimethylsulfid zu den heterobimetallischen Komplexen **41** bzw. **42** umgesetzt werden (Schema 100). Bei Verbindung **41** handelt es sich um einen Palladium(II)-Dikupfer(I)-Komplex, in dem an jedes der beiden Triazolylidene jeweils ein Kupferzentrum gebunden wurde, welches zusätzlich an das Schwefelatom des Liganden koordiniert. Es wurde nur das *cis*-Isomer erhalten. Der Palladium(II)-Gold(I)-Komplex **42** wurde dagegen wie der Vorläuferkomplex **40** als Gemisch der *cis*-/*trans*-Isomere erzielt. Hier ist nur ein Goldatom vermutlich in einem Bis(NHC)-Komplex gebunden.



Schema 100: Reaktion der Triazolium-Einheiten des Palladium-Komplexes **40** mit Kupferacetat oder Goldchlorid-Dimethylsulfid zur Synthese des Palladium(II)-Dikupfer(I)-Komplexes **41** bzw. des Palladium(II)-Gold(I)-Komplexes **42**.

4.10. Ausblick

Bisher wurde in der Literatur nur von wenigen Beispielen schwefelfunktionalisierter Azoliumsalze mit freier Thiolgruppe und deren Verwendung als chelatisierende Carben-Liganden berichtet. Das in dieser Arbeit vorgestellte schwefelfunktionalisierte 1,2,4-Triazoliumsalz konnte mit einer freien Thiophenolgruppe hergestellt und nach Deprotonierung als C,S-Chelatligand an verschiedene Übergangsmetalle gebunden werden. In weiterführenden Arbeiten könnten nun

weitere Übergangsmetall-Komplexe, z.B. des Rutheniums, Iridiums oder Rhodiums, synthetisiert und ihre strukturellen sowie katalytischen Eigenschaften untersucht werden. Denn trotz der lange als Katalysatorgift geltenden schwefelhaltigen Liganden konnten der Palladium- und der Nickel-Komplex erfolgreich als Katalysatoren in Kreuzkupplungsreaktionen eingesetzt werden. Um die Eignung für katalytische Anwendungen zu erhöhen, wäre es von Vorteil, statt eines Bis(NHC-Thiolato)-Komplexes einen Palladium- oder Nickel-Komplex mit nur einem C,S-Chelatliganden zu synthetisieren, aus dem zu Beginn des Katalysezyklus leichter eine aktive Spezies mit freien Koordinationsstellen zur Bindung der Substrate generiert werden könnte. Durch Erhöhung des sterischen Anspruchs des Substituenten in N1-Position könnte die Koordination eines zweiten (NHC-Thiolato)-Liganden erschwert werden. Denn die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen der Bis(NHC-Thiolato)-Komplexe von Nickel, Palladium und Platin zeigen in der bevorzugten *cis*-Geometrie aufgrund der sterischen Hinderung durch die beiden Methylgruppen in N1-Position der Triazolylidene bereits eine Verdrehung des Triazol- und des Phenylrings gegeneinander. Da 1,4-Diaryl-1,2,4-triazoliumsalze nur schwer herzustellen sind, sollte ein sterisch anspruchsvoller Alkylrest wie *tert*-Butyl, Cyclohexyl oder Adamantyl in N1-Position des 1,2,4-Triazols durch nukleophile Substitution eingeführt werden (Abbildung 45).

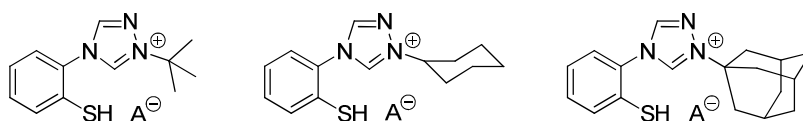


Abbildung 45: Thiophenolsubstituierte 1,2,4-Triazoliumsalze mit sterisch anspruchsvollen Alkylsubstituenten in N1-Position.

Um die elektronischen Eigenschaften des Liganden zu verändern, könnte man statt eines 1,2,4-Triazols weitere gesättigte oder ungesättigte fünfgliedrige oder auch höhegliedrige Stickstoffheterozyklen als Grundkörper heranziehen (Abbildung 46). Die Synthese eines schwefelfunktionalisierten Imidazols und Imidazolins ist in dieser Arbeit schon gelungen.

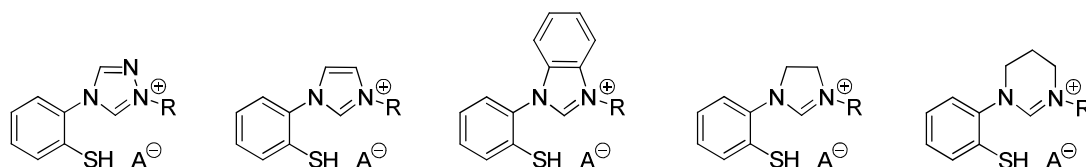


Abbildung 46: Neben thiophenolsubstituierten Azoliumsalzen auf 1,2,4-Triazolbasis denkbare NHC-Vorläufer mit fünf- oder höhegliedrigen gesättigten oder ungesättigten Stickstoffheterozyklen wie Imidazol, Benzimidazol, Imidazolin oder 1,4,5,6-Tetrahydropyrimidin als Grundkörper.

Neben dem Monotriazoliumsalz mit Thiophenolsubstituent konnten auch symmetrische und unsymmetrische Bistriazoliumsalze synthetisiert werden. Durch die modulare Synthesestrategie können die Bistriazoliumsalze als Ligandvorläuferverbindungen an mehreren Stellen variiert und für die angestrebte Verwendung angepasst werden. Zum einen kann das schwefelfunktionalisierte Triazol mit weiteren Triazolen oder anderen geeigneten Heterozyklen zu neuen Bis(NHC)-Liganden kombiniert werden. Statt eines NHC als zweite Bindungsstelle wäre auch eine Verknüpfung mit Amin- oder Phosphan-Liganden denkbar. Zum anderen kann durch die Wahl des Linkers der Abstand der beiden Bindungsstellen zueinander verändert werden. Zuletzt kann das schwefelfunktionalisierte Triazol selbst durch einen anderen thiophenolsubstituierten Stickstoffheterozyklus als NHC-Vorläufer ausgetauscht werden.

Aufgrund der unterschiedlichen Reaktivitäten der thiofunktionalisierten und der nicht weiter funktionalisierten Triazolium-Einheit in den unsymmetrischen Bistriazoliumsalzen konnte durch stufenweise Deprotonierung ein heterobimetallischer Palladium-Dikupfer- und Palladium-Gold-Komplex hergestellt werden. Neben den Münzmetallen könnten in zukünftigen Arbeiten auch Metalle wie Ruthenium, Iridium oder Rhodium als zweites Metallzentrum an die freie NHC-Bindungsstelle des Palladium(II)-Komplexes eingeführt werden. Ebenso sollte die Herstellung entsprechender Nickel(II)- und Platin(II)-Komplexe und deren Kombination mit einem weiteren Metallzentrum möglich sein (Abbildung 47).

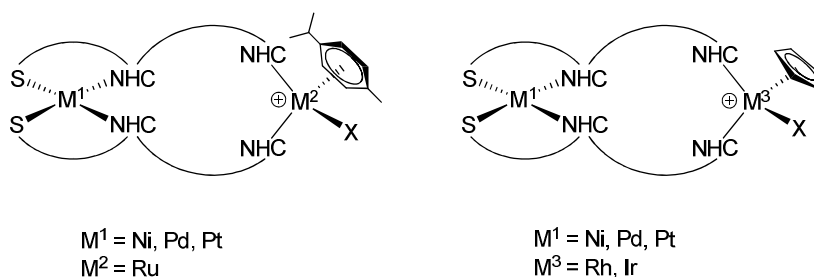


Abbildung 47: Weitere Möglichkeiten heterobimetallischer Komplexe durch Kombination des quadratisch-planaren Bis(NHC-Thiolato)-Fragments, in dem Nickel(II), Palladium(II) oder Platin(II) gebunden ist, mit dem Bis(NHC)-Fragment, das ein weiteres Metallzentrum, wie z.B. Ruthenium(II), Rhodium(III) oder Iridium(III), bindet.

Solche heterobimetallischen Metallkomplexe könnten in Tandemreaktionen eingesetzt werden, in denen zwei unterschiedliche Reaktionen kombiniert werden, die jeweils durch eins der beiden Metalle katalysiert werden.²²¹ Peris *et al.* nutzen beispielsweise einen Iridium-Palladium-Katalysator zur Dehalogenierung/Transferhydrierung von Haloacetophenonen^{68a} oder einen Iridium-Platin-Katalysator zur Synthese funktionalisierter Indole aus Aminoalkoholen.^{68b}

5. Experimenteller Teil

5.1. Allgemeine Informationen

Chemikalien und Lösungsmittel

Für die in dieser Arbeit beschriebenen Synthesen wurden, soweit nicht anders vermerkt, Lösungsmittel und Chemikalien benutzt, die über die Chemikalienausgabe des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg bezogen oder direkt bei den Firmen Fisher Scientific, Sigma-Aldrich, Strem und TCI gekauft wurden. Die verwendeten absoluten Lösungsmittel Diethylether, THF, Dichlormethan, Acetonitril und Toluol wurden einer Trocknungsapparatur MB SPS-800 mit Trocknungssäulen entnommen. Deuterierte Lösungsmittel für NMR-Spektren wurden über die Firmen Deutero GmbH und Euriso-Top bezogen.

Synthese von literaturbekannten Übergangsmetall-Komplexen

Folgende Übergangsmetall-Komplexe wurden als Synthesevorläufer nach Literaturangaben synthetisiert: $\text{MoCl}_4(\text{CH}_3\text{CN})_2/\text{MoCl}_4(\text{thf})_2/\text{MoCl}_3(\text{thf})_3$,¹⁵⁷ $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$,^{160a} $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{-MoCl}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$.¹⁶¹

Arbeiten unter Inertgasatmosphäre

Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen und Reaktionen wurden unter Verwendung von Standard-Schlenktechniken unter einer Stickstoff- oder Argonatmosphäre oder in einer mit Stickstoff betriebenen Glovebox gehandhabt.

Dünnschichtchromatographie

Dünnschichtchromatogramme wurden mit DC-Mikrokarten (POLYGRAM[®] Sil G/UV₂₅₄) der Firma Macherey & Nagel aufgenommen. Die Bestimmung der R_f -Werte erfolgte durch Detektion mit UV-Licht der Wellenlängen 254 und 365 nm sowie durch Anfärben mit Färbereagenzien auf der Basis von Kaliumpermanganat.

Säulenchromatographie

Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel mit einer Korngröße von 0.040-0.063 mm als stationäre Phase verwendet.

Kernspinresonanzspektroskopie

NMR-Spektren wurden bei 300 K (27 °C) auf folgenden Geräten der Firma Bruker aufgenommen: ARX 250 MHz, Avance DRX 300 MHz, Avance III 300 MHz, Avance III 400 MHz, Avance DRX 500 MHz, Avance III 500 MHz, Avance III 600 MHz. Chemische Verschiebungen (δ) wurden in ppm relativ zu Tetramethylsilan (TMS) angegeben und durch die Verschiebung der Lösungsmittelsignale der verwendeten deuterierten Lösungsmittel bestimmt.²²² Kopplungskonstanten J wurden in Hz angegeben. Zur Beschreibung der Multiplizitäten der Signale wurden folgende Abkürzungen verwendet: s – Singulett, d – Duplett, t – Triplett, q – Quartett, m – Multiplett, br.s – breites Singulett sowie deren Kombinationen.

Infrarotspektroskopie

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

Massenspektrometrie

Massenspektren und hochaufgelöste Massenspektren wurden am Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg von Dr. Jürgen Gross und seinen Mitarbeitern aufgenommen. ESI Massenspektren wurden an einem Finnigan MAT LCQ oder einem Bruker ICR Apex-Qe Instrument, EI- und FAB-Massenspektren an einem JEOL JMS-700 Instrument aufgenommen.

Gaschromatographie

Zur Gaschromatographie wurde ein Gaschromatograph GC-2010 von Shimadzu verwendet. Chromatogramme wurden mit einer FSSE54CB025 Polyphenylmethylsiloxan-Säule (30 m x 0.32 mm, Schichtdicke 0.25 µm, Flussrate 1.71 mL/min) mit folgendem Temperaturprogramm aufgenommen: Injektionstemperatur 60 °C (3 min), Heizrate 10 °C/min bis 250 °C (19 min), 250 °C (3 min). Als Trägergas wurde Helium, als Detektor ein Flammenionisationsdetektor verwendet.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

Röntgenstrukturanalysen wurden am Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg von Dr. Frank Rominger und dessen Mitarbeitern an einem Smart CCD, APEX, APEX-II Quazar oder APEX-II CCD Diffraktometer der Firma Bruker aufgenommen. Zur Auswertung und graphischen Darstellung wurden die Programme ORTEP²²³ und POV-Ray²²⁴ benutzt.

Elementaranalysen

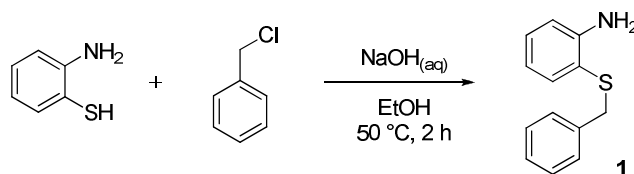
Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg an den Geräten Vario EL und Vario MICRO Cube der Firma Elementar Analysensysteme GmbH gemessen.

Schmelzpunkte

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

5.2. Synthese von schwefelfunktionalisierten Azolen mit Benzylschutzgruppe

2-Benzylthioaniline (1)



2-Aminothiophenol (0.400 mol, 43.2 mL) was dissolved in ethanol (225 mL) and a solution of NaOH (0.420 mol, 16.8 g) in water (38 mL) was added. Benzyl chloride (0.400 mol, 46.0 mL) was added dropwise while the reaction mixture was cooled to 0 °C. After completion of the addition, the reaction mixture was heated to 50 °C for 2 h. Ethanol was removed under reduced pressure and the residue was partitioned in diethyl ether/water. The phases were separated and the aqueous phase was extracted twice with diethyl ether. The combined organic phases were washed twice with water, dried over MgSO₄, filtered, and concentrated. The residue was crystallized from diethyl ether/*n*-pentane to afford 2-benzylthioaniline (**1**) as yellow solid (67.3 g, 78 %).

This compound was prepared by following the literature procedure except for work-up.¹³²

C₁₃H₁₃NS (M = 215.31 g/mol)

¹H NMR (300.130 MHz, CDCl₃): δ = 3.96 (s, 2 H, SCH₂), 4.53 (br.s, 2 H, NH₂), 6.71 (dt, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 1 H, H_{Ph}), 6.81 (dd, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 1 H, H_{Ph}), 7.14-7.22 (m, 3 H, H_{Ph}, H_{Bn}), 7.25-7.30 (m, 4 H, H_{Ph}, H_{Bn}).

¹³C{¹H} NMR (75.468 MHz, CDCl₃): δ = 39.8 (SCH₂), 115.5 (C_{Ph}), 118.2 (q-C), 119.2 (C_{Ph}), 127.1 (C_{Bn}), 128.5 (C_{Bn}), 129.0 (C_{Bn}), 130.1 (C_{Ph}), 136.6 (C_{Ph}), 138.3 (q-C), 147.8 (q-C).

MS (EI+): m/z (%) = 215.08 (75) [C₁₃H₁₃NS]⁺, 124.02 (33) [C₆H₆NS]⁺, 91.06 (100) [C₇H₇]⁺.

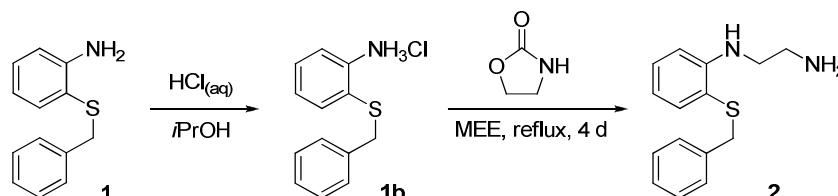
HRMS (EI+): m/z calculated for [C₁₃H₁₃NS]⁺: 215.0769. Found: 215.0770.

IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3458 (br), 3360 (m), 3060 (w), 3025 (w), 2930 (w), 2856 (w), 1604 (s), 1493 (w), 1478 (s), 1450 (m), 1309 (w), 1255 (w), 1159 (w), 1136 (w), 1065 (w), 1022 (w), 776 (w), 749 (s), 728 (w), 700 (m), 669 (w), 484 (w).

Anal. Calcd for C₁₃H₁₃NS: C, 72.52; H, 6.09; N, 6.51; S, 14.89. Found: C, 72.67; H, 6.02; N, 6.60; S, 14.59.

mp = 47 °C.

N-(2-Benzylthiophenyl)ethane-1,2-diamine (**2**)



2-Benzylthioaniline (**1**) was converted nearly quantitatively into its hydrochloride **1b**, when it was dissolved in hot 2-propanol and a concentrated aqueous solution of hydrochloric acid was added. The colorless precipitate was filtered off, washed with diethyl ether and dried in vacuo. Under an argon atmosphere, 2-benzylthioaniline hydrochloride (**1b**) (50.0 mmol, 12.6 g) was suspended in 2-(2-methoxyethoxy)ethanol (20 mL) and the mixture was heated under reflux conditions. 2-Oxazolidone (100 mmol, 8.71 g) was added dropwise as a solution in 2-(2-methoxyethoxy)ethanol (20 mL). After stirring for 4 d under reflux conditions, the solvent was distilled off. The residue was dissolved in a 10 % aqueous solution of NaOH (50 mL) and extracted three times with dichloromethane. The combined organic phases were washed with brine, dried over MgSO₄, filtered, and concentrated. The obtained residue was distilled in a Kugelrohr apparatus (200–230 °C, 0.3 mbar). To remove traces of starting material, it was further purified by column chromatography (silica gel, toluene/methanol 1:1) to give diamine **2** as yellow oil (1.34 g, 10 %).

This compound was prepared from 2-benzylthioaniline and 2-oxazolidone by aminoethylation as described for other aromatic amines.¹³³

C₁₅H₁₈N₂S (M = 258.38 g/mol)

¹H NMR (300.130 MHz, CDCl₃): δ = 1.71 (br.s, 2 H, NH₂), 2.88–2.92 (m, 2 H, CH₂NH₂), 3.12–3.18 (m, 2 H, CH₂NH), 3.93 (s, 2 H, SCH₂), 5.24 (br.s, 1 H, NH), 6.64–6.69 (m, 2 H, H_{Ph}), 7.17–7.20 (m, 2 H, H_{Bn}), 7.24–7.32 (m, 4 H, H_{Ph}, H_{Bn}), 7.37 (dd, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 1 H, H_{Ph}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.468 MHz, CDCl_3): δ = 40.2 (SCH_2), 41.1 (CH_2NH_2), 46.4 (CH_2NH), 110.1 (C_{Ph}), 116.7 (C_{Ph}), 117.2 (q-C), 126.9 (C_{Bn}), 128.3 (C_{Bn}), 128.7 (C_{Bn}), 130.3 (C_{Ph}), 136.7 (C_{Ph}), 138.4 (q-C), 149.6 (q-C).

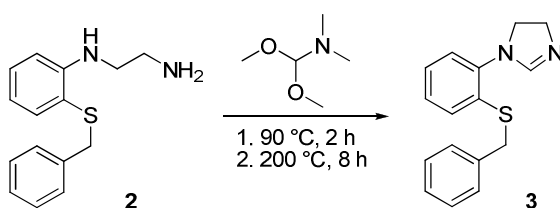
MS (EI+): m/z (%) = 258.12 (52) [$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$] $^+$, 228.09 (55) [$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{NS}$] $^+$, 136.02 (86) [$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2$] $^+$, 91.06 (100) [C_7H_7] $^+$.

HRMS (EI+): m/z calculated for [$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$] $^+$: 258.1191. Found: 258.1219.

IR (film): ν [cm^{-1}] = 3369 (br), 3062 (w), 3027 (w), 2920 (w), 2858 (w), 1589 (s), 1498 (s), 1452 (m), 1423 (w), 1318 (m), 1283 (w), 1234 (w), 1161 (w), 1071 (w), 1036 (w), 915 (w), 843 (w), 747 (s), 699 (m), 666 (w), 565 (w), 537(w).

Anal. Calcd for $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}$: C, 69.73; H, 7.02; N, 10.84. Found: C, 69.56; H, 7.08; N, 10.76.

1-(2-Benzylthiophenyl)-1*H*-imidazoline (3)



N-(2-Benzylthiophenyl)ethane-1,2-diamine (**2**) (3.9 mmol, 1.0 g) and *N,N*-dimethylformamide dimethyl acetal (4.3 mmol, 0.57 mL) were heated without solvent at 90 °C for 2 h under an argon atmosphere. To remove methanol from the obtained 1-(2-benzylthiophenyl)-2-*N,N*-dimethylamino-2,3-dihydro-1*H*-imidazoline, the residue is dried at room temperature in vacuo. Then, to cleave of *N,N*-dimethylamin, it is heated to 200 °C for 8 h in vacuo. The residue is purified by column chromatography (silica gel, toluene/methanol 1:5) to obtain imidazoline **3** as yellow oil (209 mg, 20 %).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$ ($M = 268.38$ g/mol)

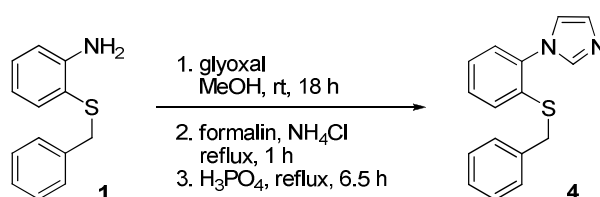
^1H NMR (300.130 MHz, CDCl_3): δ = 3.63 (t, $^3J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, 2 H, $\text{H}_{\text{Imi-4}}$), 3.93 (t, $^3J_{\text{HH}} = 9.4$ Hz, 2 H, $\text{H}_{\text{Imi-5}}$), 4.03 (s, 2 H, SCH_2), 6.97 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1 H, H_{Ph}), 7.09 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1 H, H_{Ph}), 7.15-7.26 (m, 7 H, H_{Ph} , H_{Bn} , $\text{H}_{\text{Imi-2}}$), 7.38 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 1 H, H_{Ph}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.468 MHz, CDCl_3): δ = 38.5 (SCH_2), 49.3 ($\text{C}_{\text{Imi-4}}$), 54.8 ($\text{C}_{\text{Imi-5}}$), 122.3 (C_{Ph}), 125.5 (C_{Ph}), 127.1 (C_{Ph}), 127.4 (C_{Bn}), 128.3 (C_{Bn}), 128.5 (C_{Bn}), 130.7 (q-C), 131.6 (C_{Ph}), 136.6 (q-C), 141.0 (q-C), 154.3 ($\text{C}_{\text{Imi-2}}$).

MS (EI+): m/z (%) = 268.16 (100) [$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$] $^+$, 177.08 (41) [$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_2\text{S}$] $^+$, 136.04 (22) [$\text{C}_7\text{H}_6\text{NS}$] $^+$, 91.06 (59) [C_7H_7] $^+$.

HRMS (EI+): m/z calculated for [$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$] $^+$: 268.1034. Found: 268.1038.

1-(2-Benzylthiophenyl)-1H-imidazole (4)



2-Benzylthioaniline (**1**) (25 mmol, 5.4 g) and glyoxal (25 mmol, 3.1 mL, 40 % aqueous solution) were stirred in methanol (20 mL) at room temperature over night. Then ammonium chloride (50 mmol, 2.7 g), formaldehyde (50 mmol, 4.0 mL, 37 % aqueous solution) and methanol (100 mL) were added and the mixture was heated under reflux conditions for 1 h. Phosphoric acid (3.5 mL) was added dropwise and the solution was heated under reflux conditions for another 6.5 h. The volume of the solution was decreased under reduced pressure, then ice was added and the pH of the solution was adjusted to pH 9 on addition of a 40 % aqueous solution of KOH. The aqueous solution was extracted three times with dichloromethane. The combined organic phases were washed with water, then with brine, dried over MgSO_4 , and filtered. The solvent was removed in vacuo and the resulting dark brown oil was purified by column chromatography (silica gel, petrol ether/ethyl acetate 1:5) to give imidazole **4** as light brown solid (2.19 g, 33 %).

This compound was prepared by following a procedure to synthesize 1-arylimidazoles from substituted anilines.¹³⁵

$C_{16}H_{14}N_2S$ ($M = 266.36$ g/mol)

1H NMR (300.130 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 3.92$ (s, 2 H, SCH_2), 7.05-7.06 (m, 1 H, H_{Imi-4}), 7.15-7.19 (m, 3 H, H_{Imi-5} , H_{Bn}), 7.21-7.26 (m, 4 H, H_{Ph} , H_{Bn}), 7.30 (dt, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, $^4J_{HH} = 1.7$ Hz, 1 H, H_{Ph}), 7.37 (dt, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, $^4J_{HH} = 1.7$ Hz, 1 H, H_{Ph}), 7.50 (dd, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $^4J_{HH} = 1.7$ Hz, 1 H, H_{Ph}), 7.54-7.55 (m, 1 H, H_{Imi-2}).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (75.468 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 38.6$ (SCH_2), 120.8 (C_{Imi-4}), 127.1 (C_{Ph}), 127.4 (C_{Bn}), 127.6 (C_{Ph}), 128.7 (C_{Bn}), 128.9 (C_{Bn}), 129.2 (C_{Ph}), 129.2 (C_{Imi-5}), 131.3 (C_{Ph}), 133.5 (q-C), 136.4 (q-C), 137.3 (q-C), 137.8 (C_{Imi-2}).

MS (EI+): m/z (%) = 266.18 (100) [$C_{16}H_{14}N_2S$] $^+$, 175.09 (35) [$C_9H_7N_2S$] $^+$, 148.07 (30) [C_8H_6NS] $^+$, 91.08 (77) [C_7H_7] $^+$, 65.04 (12) [C_5H_5] $^+$.

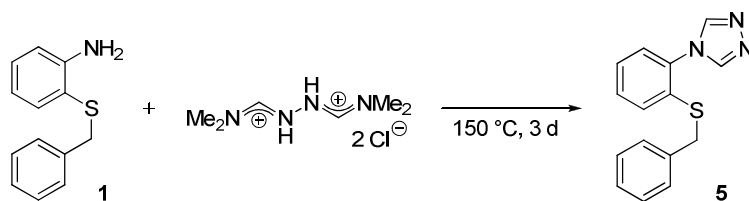
HRMS (EI+): m/z calculated for [$C_{16}H_{14}N_2S$] $^+$: 266.0878. Found: 266.0863.

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3428 (br), 3107 (w), 3059 (w), 3029 (w), 2925 (w), 1636 (w), 1586 (w), 1495 (s), 1454 (w), 1438 (w), 1306 (w), 1239 (w), 1104 (w), 1071 (w), 1055 (m), 819 (w), 767 (w), 726 (w), 699 (w), 660 (w).

Anal. Calcd for $C_{16}H_{14}N_2S$: C, 72.15; H, 5.30; N, 10.52; S, 12.04. Found: C, 71.86; H, 5.30; N, 10.28; S, 11.80.

mp = 86 °C.

4-(2-Benzylthiophenyl)-1,2,4-4H-triazole (5)



2-Benzylthioaniline (**1**) (10.0 mmol, 2.15 g) and *N,N*-dimethylformamide azine dihydrochloride (10.0 mmol, 2.15 g) were ground in a mortar and heated without solvent to 150 °C for 72 h under an argon atmosphere. The resulting dark melt was dissolved in dichloromethane and the solution was adjusted to alkaline pH with aqueous 1 M NaOH solution. The aqueous phase was extracted once with dichloromethane. The combined organic phases were washed twice with water, dried over $MgSO_4$, and filtered. The solvent was removed in vacuo and the resulting dark oil was

stirred in diethyl ether to obtain a gray powder. The solid was filtered off and sublimated (170 °C, 0.5 mbar) to give triazole **5** as colorless crystals (2.47 g, 46 %).

$C_{15}H_{13}N_3S$ ($M = 267.35$ g/mol)

1H NMR (300.130 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 3.92$ (s, 2 H, SCH_2), 7.01-7.04 (m, 2 H, H_{Bn}), 7.17 (dd, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, $^4J_{HH} = 1.2$ Hz, 1 H, H_{Ph}), 7.20-7.22 (m, 3 H, H_{Bn}), 7.34 (dt, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, $^4J_{HH} = 1.2$ Hz, 1 H, H_{Ph}), 7.44 (dt, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, $^4J_{HH} = 1.2$ Hz, 1 H, H_{Ph}), 7.59 (dd, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, $^4J_{HH} = 1.2$ Hz, 1 H, H_{Ph}), 8.03 (s, 2 H, NCHN).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (75.468 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 39.3$ (SCH_2), 126.6 (C_{Ph}), 127.5 (C_{Bn}), 128.0 (C_{Ph}), 128.5 (C_{Bn}), 128.6 (C_{Bn}), 130.2 (C_{Ph}), 132.6 (C_{Ph}), 132.8 (q-C), 134.1 (q-C), 136.0 (q-C), 142.8 (NCHN).

MS (EI+): m/z (%) = 267.08 (100) [$C_{15}H_{13}N_3S$] $^+$, 91.05 (93) [C_7H_7] $^+$.

HRMS (EI+): m/z calculated for [$C_{15}H_{13}N_3S$] $^+$: 267.0830. Found: 267.0843.

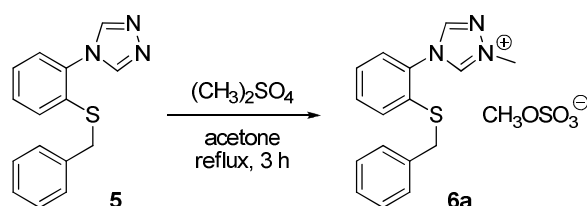
IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3429 (br), 3114 (w), 1584 (w), 1520 (s), 1504 (s), 1470 (m), 1453 (m), 1434 (w), 1298 (w), 1218 (m), 1162 (w), 1095 (m), 1073 (m), 993 (m), 858 (w), 781 (w), 762 (s), 717 (s), 700 (m), 646 (s).

Anal. Calcd for $C_{15}H_{13}N_3S$: C, 67.39; H, 4.90; N, 15.72; S, 11.99. Found: C, 67.22; H, 4.91; N, 15.78; S, 11.99.

mp = 126 °C.

5.3. Synthese von Monotriazoliumsalzen mit Benzylschutzgruppe

4-(2-Benzylthiophenyl)-1-methyl-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium Methyl Sulfate (**6a**)



4-(2-Benzylthiophenyl)-1,2,4-4*H*-triazole (**5**) (4.00 mmol, 1.07 g) was dissolved in acetone (30 mL) and dimethyl sulfate (0.46 mL, 4.8 mmol) was added. The yellow solution was heated under reflux conditions for 3 h. By the addition of diethyl ether, methyl sulfate **6a** started to separate from the reaction mixture as yellow oil, which was washed with diethyl ether and dried in vacuo (1.41 g, 89 %).

$C_{17}H_{19}N_3O_4S_2$ ($M = 393.48$ g/mol)

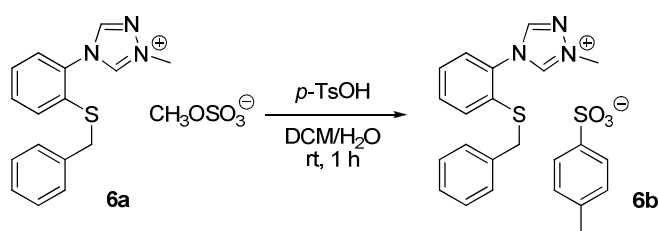
1H NMR (300.130 MHz, d_6 -acetone): $\delta = 3.43$ (s, 3 H, $CH_3SO_4^-$), 4.14 (s, 2 H, SCH_2), 4.27 (s, 3 H, NCH_3), 7.11-7.15 (m, 2 H, H_{Bn}), 7.28-7.30 (m, 3 H, H_{Bn}), 7.57 (dt, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $^4J_{HH} = 1.5$ Hz, 1 H, H_{Ph}), 7.67 (dt, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $^4J_{HH} = 1.4$ Hz, 1 H, H_{Ph}), 7.82-7.86 (m, 2 H, H_{Ph}), 9.02 (s, 1 H, $N2CHN4$), 10.25 (s, 1 H, $N1CHN4$).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (75.468 MHz, d_6 -acetone): $\delta = 40.8$ (NCH_3), 41.8 (SCH_2), 54.6 ($CH_3SO_4^-$), 129.4 (C_{Ph}), 129.5 (C_{Bn}), 130.5 (C_{Bn}), 130.7 (C_{Bn}), 131.3 (C_{Ph}), 133.8 (C_{Ph}), 135.2 (q-C), 136.7 (C_{Ph}), 139.0 (q-C), 145.9 ($N1CHN4$), 146.4 ($N2CHN4$), 149.0 (q-C).

MS (ESI+): m/z (%) = 282.11 (85) [$M-CH_3SO_4$] $^+$, 675.19 (100) [$2M-CH_3SO_4$] $^+$.

HRMS (ESI+): m/z calculated for [$C_{16}H_{16}N_3S$] $^+$: 282.1059. Found 282.1058.

4-(2-Benzylthiophenyl)-1-methyl-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium Tosylate (**6b**)



To exchange the anion, 4-(2-benzylthiophenyl)-1-methyl-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium methyl sulfate (**6a**) (1.19 g, 3.00 mmol) was dissolved in dichloromethane and an aqueous solution of *para*-toluenesulfonic acid monohydrate (1.71 g, 9.00 mmol) was added. The two-phase system was thoroughly stirred for 1 h and then the phases were separated. The aqueous phase was extracted once with dichloromethane. The combined organic phases were washed three times with water to remove traces of *para*-toluenesulfonic acid, dried over MgSO₄, and filtered. On addition of diethyl ether, the product precipitated from the solution. The precipitate was washed with diethyl ether and dried in vacuo to obtain tosylate **6b** as light yellow solid (711 mg, 52 %).

C₂₃H₂₃N₃O₃S₂ (M = 453.58 g/mol)

¹H NMR (300.130 MHz, d₆-acetone): δ = 2.28 (s, 3 H, OTs-CH₃), 4.08 (s, 2 H, SCH₂), 4.21 (s, 3 H, NCH₃), 7.05 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2 H, OTs-CH), 7.09-7.12 (m, 2 H, H_{Bn}), 7.22-7.24 (m, 3 H, H_{Bn}), 7.44 (dt, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 1 H, H_{Ph}), 7.55 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 2 H, OTs-CH), 7.60 (dt, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 1 H, H_{Ph}), 7.75-7.80 (m, 2 H, H_{Ph}), 9.15 (s, 1 H, N2CHN4), 10.59 (s, 1 H, N1CHN4).

¹³C{¹H} NMR (75.468 MHz, d₆-acetone): δ = 22.2 (OTs-CH₃), 40.7 (NCH₃), 41.7 (SCH₂), 127.6 (OTs-CH), 129.2 (C_{Ph}), 129.3 (OTs-CH), 129.9 (C_{Bn}), 130.4 (C_{Bn}), 130.7 (C_{Bn}), 131.0 (C_{Ph}), 133.6 (C_{Ph}), 135.0 (q-C), 136.5 (C_{Ph}), 138.8 (q-C), 139.8 (q-C), 146.1 (N1CHN4), 146.5 (N2CHN4), 147.5 (q-C).

MS (ESI+): m/z (%) = 282.11 (100) [M-OTs]⁺, 735.22 (23) [2M-OTs]⁺.

HRMS (ESI+): m/z calculated for [C₁₆H₁₆N₃S]⁺: 282.1059. Found 282.1058.

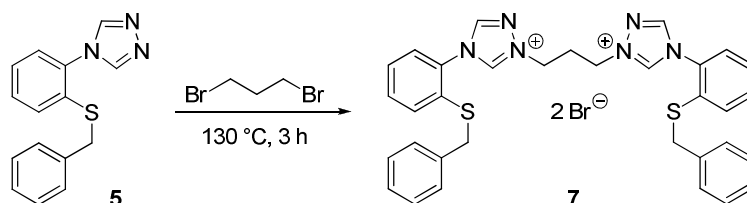
IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3445 (br), 3029 (br), 1633 (w), 1571 (w), 1535 (w), 1495 (w), 1479 (w), 1453 (w), 1198 (s), 1121 (m), 1073 (w), 1035 (m), 1073 (m), 1012 (m), 858 (w), 991 (w), 818 (w), 766 (w), 702 (w), 681 (m), 618 (w), 567 (m).

Anal. Calcd for C₂₃H₂₃N₃O₃S₂: C, 60.90; H, 5.11; N, 9.26; S, 14.14. Found: C, 60.70; H, 5.08; N, 9.25; S, 14.19.

mp = 112 °C.

5.4. Synthese von symmetrischen Bistriazoliumsalzen mit Benzylschutzgruppe

Bis-1,3-[[4-(2-benzylthiophenyl)-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium-1-yl]propyl]-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium Dibromide (**7**)



4-(2-Benzylthiophenyl)-1,2,4-4*H*-triazole (**5**) (18.0 mmol, 4.81 g) was melted at 130 °C. Then 1,3-dibromopropane (7.2 mmol, 0.73 mL) was added and the reaction mixture was heated to 130 °C for 3 h. The resulting yellow melt was dissolved in dichloromethane. On addition of diethyl ether, dibromide **7** precipitated as colorless solid, which was filtered off, washed with diethyl ether and dried in vacuo (4.90 g, 93 %).

$C_{33}H_{32}Br_2N_6S_2$ ($M = 736.59$ g/mol)

1H NMR (300.130 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 2.68$ (quin, $^3J_{HH} = 6.6$ Hz, 2 H, CH_2), 4.23 (s, 4 H, SCH_2), 4.72 (t, $^3J_{HH} = 6.6$ Hz, 4 H, NCH_2), 7.18-7.21 (m, 4 H, H_{Bn}), 7.24-7.28 (m, 6 H, H_{Bn}), 7.60 (dt, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, $^4J_{HH} = 1.5$ Hz, 2 H, H_{Ph}), 7.69 (dt, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, $^4J_{HH} = 1.5$ Hz, 2 H, H_{Ph}), 7.79-7.84 (m, 4 H, H_{Ph}), 9.52 (s, 2 H, $N2CHN4$), 10.70 (s, 2 H, $N1CHN4$).

$^{13}C\{^1H\}c$ NMR (75.468 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 27.0$ (CH_2), 38.2 (SCH_2), 48.8 (NCH_2), 127.4 (C_{Ph}), 127.4 (C_{Bn}), 128.4 (C_{Ph}), 128.5 (C_{Bn}), 128.7 (C_{Bn}), 131.6 (q-C), 131.9 (C_{Ph}), 132.1 (q-C), 132.7 (C_{Ph}), 136.3 (q-C), 143.5 ($N1CHN4$), 145.1 ($N2CHN4$).

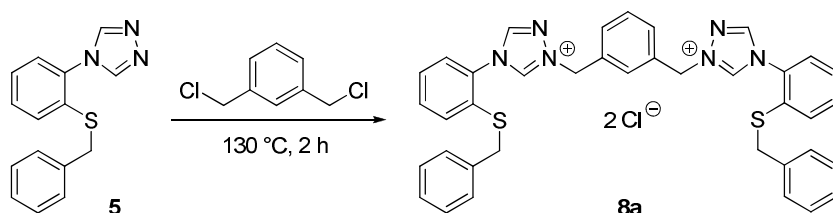
MS (ESI+): m/z (%) = 288.11 (24) $[M-2Br]^{2+}$, 575.20 (51) $[M-H-2Br]^+$, 657.13 (100) $[M-Br]^+$.

HRMS (ESI+): m/z calculated for $[C_{33}H_{32}BrN_6S_2]^+$: 655.1308. Found 655.1323.

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3440 (br), 2996 (br), 1635 (w), 1601 (w), 1562 (s), 1495 (w), 1476 (w), 1453 (m), 1444 (m), 1319 (w), 1202 (w), 1099 (m), 1072 (w), 991 (w), 769 (s), 721 (w), 705 (m), 663 (w), 654 (w), 549 (w), 482 (w).

mp = 235 °C.

**1,1'-[1,3-Phenylenedi(methylene)]bis[4-(2-benzylthiophenyl)-1,2,4-*H*-triazol-1-ium]
Dichloride (**8a**)**



4-(2-Benzylthiophenyl)-1,2,4-*H*-triazole (**5**) (10.0 mmol, 2.67 g) and α,α' -dichloro-*meta*-xylene (4.0 mmol, 0.70 g) were ground in a mortar and heated without solvent to 130 °C for 2 h. The resulting yellow melt was dissolved in dichloromethane. On addition of diethyl ether, dichloride **8a** precipitated as colorless solid, which was filtered off, washed with diethyl ether and dried in vacuo (2.67 g, 94 %).

$\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{S}_2$ ($M = 709.75 \text{ g/mol}$)

^1H NMR (500.130 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 4.22$ (s, 4 H, SCH_2), 5.86 (s, 4 H, NCH_2), 7.15-7.17 (m, 4 H, H_{Bn}), 7.22-7.23 (m, 6 H, H_{Bn}), 7.48-7.51 (m, 1 H, $\text{H}_{m\text{Xyl}}$), 7.57 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.0 \text{ Hz}$, 2 H, H_{Ph}), 7.60-7.62 (m, 2 H, $\text{H}_{m\text{Xyl}}$), 7.67 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.0 \text{ Hz}$, 2 H, H_{Ph}), 7.82 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.0 \text{ Hz}$, 2 H, H_{Ph}), 7.85-7.86 (m, 3 H, H_{Ph} , $\text{H}_{m\text{Xyl}}$), 9.52 (s, 2 H, N_2CHN_4), 11.41 (s, 2 H, N_1CHN_4).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.758 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 38.5$ (SCH_2), 54.3 (NCH_2), 127.3 (C_{Bn}), 127.3 (C_{Ph}), 128.4 (C_{Bn}), 128.5 (C_{Ph}), 128.6 (C_{Bn}), 129.3 ($\text{C}_{m\text{Xyl}}$), 129.3 ($\text{C}_{m\text{Xyl}}$), 129.6 ($\text{C}_{m\text{Xyl}}$), 131.8 (C_{Ph}), 132.0 (q-C), 133.1 (C_{Ph}), 133.7 (q-C), 136.3 (q-C), 143.7 (N_1CHN_4), 145.3 (N_2CHN_4).

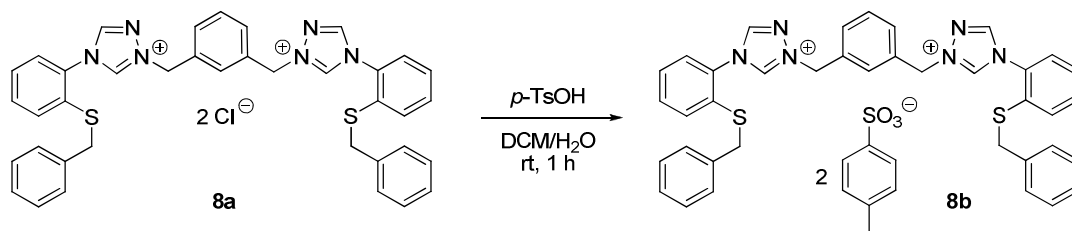
MS (ESI⁺): m/z (%) = 319.11 (6) $[\text{M}-2\text{Cl}]^{2+}$, 637.22 (63) $[\text{M}-\text{H}-2\text{Cl}]^+$, 673.20 (100) $[\text{M}-\text{Cl}]^+$.

HRMS (ESI⁺): m/z calculated for $[\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{ClN}_6\text{S}_2]^+$: 673.1969. Found 673.1972.

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3450 (br), 3006 (br), 1562 (s), 1520 (w), 1494 (m), 1476 (m), 1453 (m), 1442 (m), 1317 (m), 1240 (w), 1202 (m), 1096 (m), 1071 (m), 1001 (w), 769 (s), 744 (m), 727 (m), 703 (s), 654 (m), 544 (w), 477 (w).

mp = 189 °C.

1,1'-[1,3-Phenylenedi(methylene)]bis[4-(2-benzylthiophenyl)-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium]
Bistosylate (8b)



To exchange the anions, 1,1'-[1,3-phenylenedi(methylene)]bis[4-(2-benzylthiophenyl)-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium] dichloride (**8a**) (1.07 g, 1.50 mmol) was dissolved in dichloromethane and an aqueous solution of *para*-toluenesulfonic acid monohydrate (1.71 g, 9.00 mmol) was added. The two-phase system was thoroughly stirred for 1 h and then the phases were separated. The aqueous phase was extracted once with dichloromethane. The combined organic phases were washed three times with water to remove traces of *para*-toluenesulfonic acid, dried over MgSO₄, and filtered. On addition of diethyl ether, the product precipitated from the solution. The precipitate was washed with diethyl ether and dried in vacuo to obtain ditosylate **8b** as colorless foam (1.40 g, 95 %).

C₅₂H₄₈N₆O₆S₄ (M = 981.23 g/mol)

¹H NMR (500.130 MHz, d₆-DMSO): δ = 2.28 (s, 6 H, OTs-CH₃), 4.18 (s, 4 H, SCH₂), 5.78 (s, 4 H, NCH₂), 7.09-7.12 (m, 8 H, H_{Bn}, OTs-CH), 7.21-7.23 (m, 6 H, H_{Bn}), 7.48 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 4 H, OTs-CH), 7.52-7.58 (m, 5 H, H_{mXyl}, H_{Ph}), 7.69 (dt, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 2 H, H_{Ph}), 7.74 (dd, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 2 H, H_{Ph}), 7.76 (br. s, 1 H, H_{mXyl}), 7.83 (dd, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 2 H, H_{Ph}), 9.41 (s, 2 H, N2CHN4), 10.68 (s, 2 H, N1CHN4).

¹³C{¹H} NMR (125.758 MHz, d₆-DMSO): δ = 20.7 (OTs-CH₃), 38.5 (SCH₂), 54.6 (NCH₂), 125.4 (OTs-CH), 127.2 (C_{Ph}), 127.3 (C_{Bn}), 128.0 (OTs-CH), 128.4 (C_{Bn}), 128.5 (C_{Ph}), 128.6 (C_{Bn}), 129.4 (2 C_{mXyl}), 129.7 (C_{mXyl}), 131.8 (C_{Ph}), 131.9 (q-C), 133.1 (C_{Ph}), 133.5 (q-C), 136.3 (q-C), 137.6 (q-C), 143.5 (N1CHN4), 145.3 (N2CHN4), 145.4 (q-C).

MS (ESI⁺): m/z (%) = 319.11 (10) [M-2OTs]²⁺, 637.22 (3) [M-H-2OTs]⁺, 809.24 (100) [M-OTs]⁺.

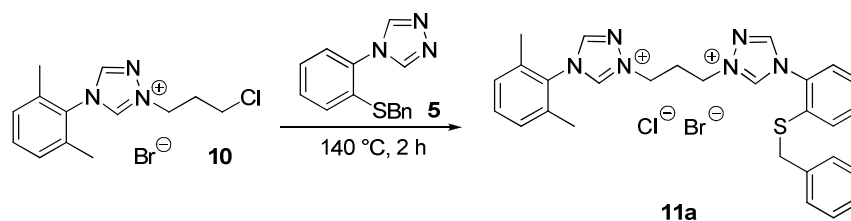
HRMS (ESI⁺): m/z calculated for [C₄₅H₄₁N₆O₃S₃]⁺: 809.2397. Found 809.2405.

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3433 (br), 3027 (br), 1925 (w), 1634 (w), 1562 (w), 1494 (w), 1476 (w), 1453 (w), 1193 (s), 1122 (m), 1101 (w), 1034 (m), 1011 (m), 817 (w), 768 (w), 702 (w), 682 (m), 617 (w), 568 (m), 477 (w).

mp = 90 °C.

5.5. Synthese von unsymmetrischen Bistriazoliumsalzen mit Benzylschutzgruppe

4-(2-Benzylthiophenyl)-1-[3-[4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium-1-yl]propyl]-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium Bromide Chloride (**11a**)



4-(2-Benzylthiophenyl)-1,2,4-4*H*-triazole (**5**) (9.75 mmol, 2.61 g) and 1-(3-chloropropyl)-4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium bromide¹³⁶ (**10**) (6.50 mmol, 2.15 g) were ground in a mortar and heated without solvent to 140 °C for 2 h. The resulting orange melt was dissolved in dichloromethane. On addition of diethyl ether, the product precipitated from the solution as yellow oil. The oil was separated by decantation, washed with diethyl ether and dried in vacuo to obtain dihalide **11a** as light yellow foam (3.67 g, 95 %).

$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{BrClN}_6\text{S}$ ($M = 598.00$ g/mol)

^1H NMR (300.130 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 2.19$ (s, 6 H, CH_3), 2.76 (pseudo-quin, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4.23 (s, 2 H, SCH_2), 4.72-4.80 (m, 4 H, NCH_2 , NCH_2'), 7.20-7.22 (m, 2 H, H_{Bn}), 7.25-7.29 (m, 3 H, H_{Bn}), 7.38 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2 H, H_{Xyl}), 7.47-7.52 (m, 1 H, H_{Xyl}), 7.59 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 1 H, H_{Ph}), 7.68 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 1 H, H_{Ph}), 7.81 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 1 H, H_{Ph}), 7.87 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 1 H, H_{Ph}), 9.54 (s, 1 H, N2-CH-N4), 9.69 (s, 1 H, N2'CHN4'), 10.94 (s, 1 H, N1CHN4), 11.11 (s, 1 H, N1'CHN4').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.468 MHz, d_6 -DMSO): δ = 17.4 (CH₃), 26.8 (CH₂CH₂CH₂), 38.3 (SCH₂), 48.8 (NCH₂), 48.9 (NCH₂'), 127.3 (C_{Ph}), 127.4 (C_{Bn}), 128.3 (C_{Ph}), 128.4 (C_{Bn}), 128.7 (C_{Bn}), 129.0 (C_{Xyl}), 130.4 (q-C), 131.0 (q-C), 131.7 (C_{Xyl}), 131.8 (q-C), 132.1 (C_{Ph}), 132.7 (C_{Ph}), 134.7 (q-C), 136.4 (q-C), 143.6 (N1CHN4), 144.0 (N1'CHN4'), 145.0 (N2CHN4), 145.1 (N2'CHN4').

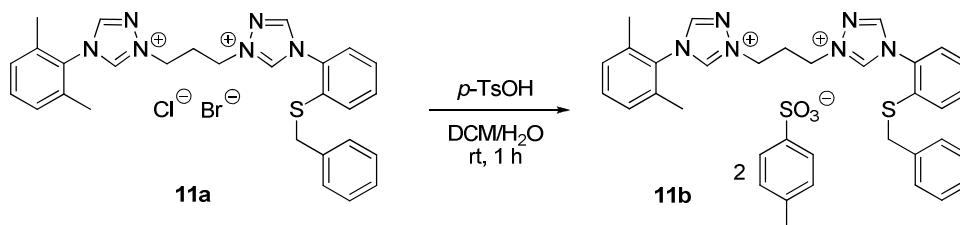
MS (ESI+): m/z (%) = 481.22 (100) [M-H-Cl-Br]⁺, 563.14 (19) [M-Cl]⁺, 1071.36 (2) [2M-2Br+Cl]⁺, 1115.31 (8) [2M-Br]⁺, 1159.26 (9) [2M-Cl]⁺, 1205.20 (3) [2M-2Cl+Br]⁺,

HRMS (ESI+): m/z calculated for [C₂₈H₃₀BrN₆S]⁺: 561.1431. Found 561.1440.

IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3440 (br), 2977 (br), 1635 (w), 1589 (w), 1561 (s), 1521 (w), 1495 (w), 1476 (m), 1453 (m), 1317 (w), 1190 (w), 1105 (m), 1011 (m), 998 (w), 772 (m), 728 (w), 704 (w), 670 (w), 650 (w), 556 (w), 536 (w), 479 (w).

mp = 130 °C.

4-(2-Benzylthiophenyl)-1-[3-[4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium-1-yl]propyl]-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium Bistosylate (**11b**)



To exchange the anions, 4-(2-benzylthiophenyl)-1-[3-[4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium-1-yl]propyl]-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium bromide chloride (**11a**) (1.00 g, 1.67 mmol) was dissolved in dichloromethane and an aqueous solution of *para*-toluenesulfonic acid monohydrate (1.91 g, 10.00 mmol) was added. The two-phase system was thoroughly stirred for 1 h and then the phases were separated. The aqueous phase was extracted once with dichloromethane. The combined organic phases were washed three times with water to remove traces of *para*-toluenesulfonic acid, dried over MgSO₄, and filtered. On addition of diethyl ether, the product precipitated from the solution as yellow oil. The oil was separated by decantation, washed with diethyl ether and dried in vacuo to obtain bistosylate **11b** as light yellow foam (769 mg, 64 %).

C₄₂H₄₄N₆O₆S₃ (M = 825.03 g/mol)

^1H NMR (300.130 MHz, d_6 -acetone): δ = 2.15 (s, 6 H, CH_3), 2.26 (s, 6 H, OTs- CH_3), 2.95 (pseudo-quin, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 4.07 (s, 2 H, SCH_2), 4.97 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 2 H, NCH_2), 5.06 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 2 H, NCH_2'), 7.00 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 4 H, OTs-CH), 7.08-7.11 (m, 2 H, H_{Bn}), 7.22-7.25 (m, 5 H, H_{Bn} , H_{Xyl}), 7.35 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 1 H, H_{Ph}), 7.38-7.44 (m, 1 H, H_{Xyl}), 7.47 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 4 H, OTs-CH), 7.57 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 1 H, H_{Ph}), 7.73 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 1 H, H_{Ph}), 7.91 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 1 H, H_{Ph}), 9.06 (s, 1 H, N_2CHN_4), 9.45 (s, 1 H, $\text{N}_2'\text{CHN}_4'$), 10.86 (s, 1 H, N_1CHN_4), 11.05 (s, 1 H, $\text{N}_1'\text{CHN}_4'$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.468 MHz, d_6 -acetone): δ = 19.0 (CH_3), 22.2 (OTs- CH_3), 29.6 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 41.9 (SCH_2), 51.4 (NCH_2), 51.5 ($\text{CH}_2\text{N}'$), 127.7 (OTs-CH), 129.3 (C_{Bn}), 129.8 (C_{Ph}), 129.9 (OTs-CH), 130.5 (C_{Bn}), 130.7 (C_{Bn}), 131.0 (C_{Xyl}), 131.1 (C_{Ph}), 132.6 (q-C), 132.9 (C_{Xyl}), 133.5 (C_{Ph}), 133.6 (q-C), 135.3 (q-C), 136.6 (C_{Ph}), 137.2 (q-C), 139.0 (q-C), 139.9 (q-C), 146.3 (N_1CHN_4), 146.8 ($\text{N}_1'\text{CHN}_4'$), 147.0 (N_2CHN_4), 147.3 ($\text{N}_2'\text{CHN}_4'$), 147.4 (q-C).

MS (ESI+): m/z (%) = 481.22 (5) $[\text{M}-\text{H}-2\text{OTs}]^+$, 653.24 (100) $[\text{M}-\text{OTs}]^+$.

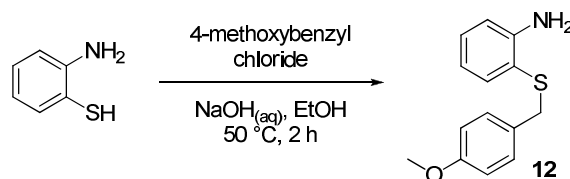
HRMS (ESI+): m/z calculated for $[\text{C}_{35}\text{H}_{37}\text{N}_6\text{O}_3\text{S}_2]^+$: 653.2363. Found 653.2371.

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3460 (br), 3027 (br), 1633 (w), 1601 (w), 1563 (m), 1495 (w), 1477 (w), 1453 (w), 1319 (w), 1192 (s), 1122 (m), 1106 (m), 1034 (s), 1012 (s), 989 (w), 817 (w), 770 (w), 703 (w), 682 (s), 618 (w), 569 (m).

mp = 73 °C.

5.6. Synthese des schwefelfunktionalisierten 1,2,4-Triazols mit *para*-Methoxybenzylschutzgruppe

2-(4-Methoxybenzylthio)aniline (12)



2-Aminothiophenol (300 mmol, 32.4 mL) was dissolved in ethanol (180 mL) and a solution of NaOH (315 mmol, 12.6 g) in water (30 mL) was added. 4-Methoxybenzyl chloride (360 mmol,

49.0 mL) was added dropwise while the reaction mixture was cooled to 0 °C. After completion of the addition, the reaction mixture was heated to 50 °C for 2 h. Ethanol was removed under reduced pressure and the residue was partitioned in diethyl ether/water. The phases were separated and the aqueous phase was extracted twice with diethyl ether. The combined organic phases were washed twice with water, dried over MgSO₄, and filtered. The solvent was removed under reduced pressure and the obtained yellow oil was crystallized from diethyl ether/*n*-pentane to afford 2-(4-methoxybenzylthio)aniline (**12**) as light yellow solid (54.6 g, 74 %).

C₁₄H₁₅NOS (M = 245.34 g/mol)

¹H NMR (300.130 MHz, CDCl₃): δ = 3.78 (s, 3 H, OCH₃), 3.88 (s, 2 H, SCH₂), 4.32 (s, 2 H, NH₂), 6.64 (dt, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.1 Hz, 1 H, H-4), 6.71 (dd, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.1 Hz, 1 H, H-6), 6.79 (d, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, 2 H, H_{PMB}-3, H_{PMB}-5), 7.08 (d, ³J_{H,H} = 8.7 Hz, 2 H, H_{PMB}-2, H_{PMB}-6), 7.13 (dt, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.5 Hz, 1 H, H-5), 7.23 (dd, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.5 Hz, 1 H, H-3).

¹³C{¹H} NMR (75.468 MHz, CDCl₃): δ = 39.1 (SCH₂), 55.2 (OCH₃), 113.7 (C_{PMB}-3, C_{PMB}-5), 115.0 (C-6), 117.9 (C-2), 118.7 (C-4), 129.9 (C-5), 129.9 (C_{PMB}-2, C_{PMB}-6), 130.2 (C_{PMB}-1), 136.4 (C-3), 148.0 (C-1), 158.6 (C_{PMB}-4).

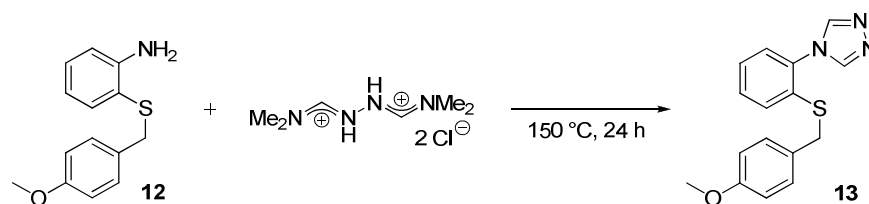
MS (EI+) m/z (%): 121.07 (100) [C₈H₉O]⁺, 245.09 (19) [C₁₄H₁₅NOS]⁺.

HRMS (EI+): m/z calcd for [C₁₄H₁₅NOS]⁺: 245.0874; found: 245.0895.

IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3456 (m), 3355 (m), 3054 (w), 3031 (w), 3006 (w), 2961 (w), 2934 (w), 2859 (w), 2836 (w), 2056 (w), 1866 (w), 1602 (s), 1584 (m), 1512 (s), 1477 (s), 1469 (s), 1446 (m), 1312 (m), 1300 (m), 1253 (s), 1184 (m), 1174 (m), 1124 (w), 1033 (s), 832 (m), 813 (m), 757 (s), 747 (s), 734 (s).

Anal. Calcd for C₁₄H₁₅NOS: C, 68.54; H, 6.16; N, 5.71; S, 13.07. Found: C, 68.66; H, 6.16; N, 5.78; S, 12.81.

mp = 69 °C.

4-[2-(4-Methoxybenzylthio)phenyl]-1,2,4-*H*-triazole (13)

2-(4-Methoxybenzylthio)aniline (**12**) (30.0 mmol, 7.36 g) and *N,N*-dimethylformamide azine dihydrochloride (33.0 mmol, 7.10 g) were ground in a mortar and heated without solvent to 150 °C for 24 h under an argon atmosphere. The resulting yellow melt was dissolved in dichloromethane and the solution was adjusted to alkaline pH with 1 M aqueous NaOH solution. The phases were separated and the aqueous phase was extracted once with dichloromethane. The combined organic phases were washed twice with water, dried over MgSO₄, and filtered. The solvent was removed under reduced pressure and the resulting yellow oil was crystallized from toluene to afford triazole **13** as yellow solid. To remove traces of toluene, the product was dissolved in chloroform and the toluene was coevaporated with chloroform (6.12 g, 69 %).

C₁₆H₁₅N₃OS (M = 297.37 g/mol)

¹H NMR (300.130 MHz, CDCl₃): δ = 3.73 (s, 3 H, OCH₃), 3.88 (s, 2 H, SCH₂), 6.73 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 2 H, H_{PMB-3}, H_{PMB-5}), 6.96 (d, ³J_{HH} = 8.6 Hz, 2 H, H_{PMB-2}, H_{PMB-6}), 7.16 (dd, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 1 H, H-6), 7.32 (dt, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 1 H, H-5), 7.42 (dt, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 1 H, H-4), 7.56 (dd, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 1 H, H-3), 8.08 (s, 2 H, NCHN).

¹³C{¹H} NMR (75.468 MHz, CDCl₃): δ = 38.5 (SCH₂), 55.1 (OCH₃), 113.9 (C_{PMB-3}, C_{PMB-5}), 126.5 (C-6), 127.8 (C-5, C_{PMB-1}), 129.7 (C_{PMB-2}, C_{PMB-6}), 130.1 (C-4), 132.2 (C-3), 133.1 (C-2), 133.8 (C-1), 142.8 (NCHN), 158.9 (C_{PMB-4}).

MS (EI⁺): m/z (%) = 297.09 (28) [C₁₆H₁₅N₃OS]⁺, 121.06 (100) [C₈H₉O]⁺.

HRMS (EI⁺): m/z calcd for [C₁₆H₁₅N₃OS]⁺: 297.0936; found: 297.0944.

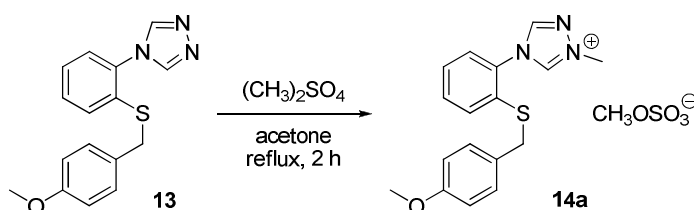
IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3432 (br), 3118 (w), 3059 (w), 3006 (w), 2931 (w), 2833 (w), 1610 (w), 1584 (w), 1512 (s), 1474 (w), 1461 (w), 1438 (w), 1303 (w), 1243 (m), 1177 (w), 1097 (w), 1074 (w), 996 (w), 834 (w), 770 (w), 647 (w), 544 (w).

Anal. Calcd for C₁₆H₁₅N₃OS: C, 64.62; H, 5.08; N, 14.13; S, 10.78. Found: C, 64.43; H, 5.16; N, 13.82; S, 10.99.

mp = 152 °C.

5.7. Synthese von Monotriazoliumsalzen mit *para*-Methoxybenzylschutzgruppe

4-[2-(4-Methoxybenzylthio)phenyl]-1-methyl-1,2,4-*H*-triazol-1-ium Methyl Sulfate (**14a**)



4-[2-(4-Methoxybenzylthio)phenyl]-1,2,4-*H*-triazole (**13**) (70.0 mmol, 20.8 g) was dissolved in acetone (700 mL) and dimethyl sulfate (70.0 mmol, 6.64 mL) was added. The yellow solution was heated under reflux conditions for 2 h. On addition of diethyl ether, methyl sulfate **14a** started to separate from the reaction mixture as yellow oil which was washed with diethyl ether and dried in vacuo (23.6 g, 80 %).

C₁₈H₂₁N₃O₅S₂ (M = 423.51 g/mol)

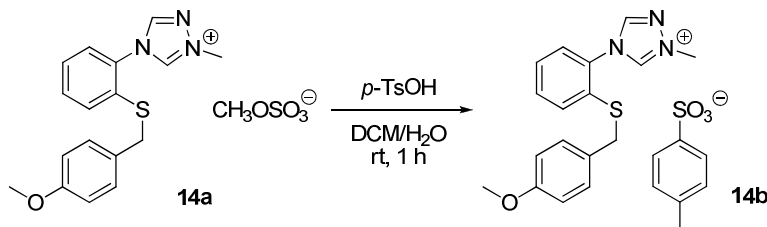
¹H NMR (300.130 MHz, d₆-acetone): δ = 3.43 (s, 3 H, CH₃SO₄[−]), 3.80 (s, 3 H, OCH₃), 4.10 (s, 2 H, SCH₂), 4.28 (s, 3 H, NCH₃), 6.84 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 2 H, H_{PMB}-3, H_{PMB}-5), 7.06 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 2 H, H_{PMB}-2, H_{PMB}-6), 7.57 (dt, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1 H, H-5), 7.68 (dt, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1 H, H-4), 7.81-7.87 (m, 2 H, H-3, H-6), 9.11 (s, 1 H, N2CHN4), 10.30 (s, 1 H, N1CHN4).

¹³C{¹H} NMR (75.468 MHz, d₆-acetone): δ = 40.7 (NCH₃), 41.3 (SCH₂), 54.5 (CH₃SO₄[−]), 56.56 (OCH₃), 115.8 (C_{PMB}-3, C_{PMB}-5), 129.3 (C-6), 130.5 (C-2), 131.1 (C-5), 131.9 (C_{PMB}-2, C_{PMB}-6), 133.8 (C-4), 134.0 (C_{PMB}-1), 135.1 (C-1), 136.6 (C-3), 145.9 (N1CHN4), 146.5 (N2CHN4), 161.1 (C_{PMB}-4).

MS (ESI⁺): m/z (%) = 312.12 (100) [M-CH₃SO₄]⁺.

HRMS (ESI+): m/z calculated for $[C_{17}H_{18}N_3OS]^+$: 312.1165. Found 312.1165.

4-[2-(4-Methoxybenzylthio)phenyl]-1-methyl-1,2,4-*H*-triazol-1-ium Tosylate



To exchange the anion, 4-[2-(4-methoxybenzylthio)phenyl]-1-methyl-1,2,4-*H*-triazol-1-ium methyl sulfate (**14a**) (55.8 mmol, 23.6 g) was dissolved in dichloromethane and *para*-toluenesulfonic acid monohydrate (279 mmol, 53.1 g) dissolved in a small amount of water was added. The two-phase system was thoroughly stirred for 1 h and then the phases were separated. The aqueous phase was extracted once with dichloromethane, the combined organic phases were washed three times with water to remove traces of *para*-toluenesulfonic acid, dried over $MgSO_4$, and filtered. On addition of diethyl ether, the product precipitated from the solution. The precipitate was washed with diethyl ether to obtain tosylate **14b** as light yellow crystalline solid (22.9 g, 85 %).

$C_{24}H_{25}N_3O_4S_2$ ($M = 483.60$ g/mol)

1H NMR (300.130 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 2.29$ (s, 3 H, OTs- CH_3), 3.79 (s, 3 H, OCH_3), 3.84 (s, 2 H, SCH_2), 4.18 (s, 3 H, NCH_3), 6.70-6.79 (m, 4 H, H_{PMB-2} , H_{PMB-6} , H_{PMB-3} , H_{PMB-5}), 7.06 (d, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, 2 H, OTs- $CH-3$), 7.42 (dt, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, $^4J_{HH} = 1.3$ Hz, 1 H, H-5), 7.53 (dt, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, $^4J_{HH} = 1.0$ Hz, 1 H, H-4), 7.64 (d, $^3J_{HH} = 8.0$ Hz, 2 H, OTs- $CH-2$), 7.69 (dd, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, $^4J_{HH} = 1.3$ Hz, 1 H, H-3), 7.78 (dd, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, $^4J_{HH} = 1.0$ Hz, 1 H, H-6), 8.14 (s, 1 H, N_2CHN_4), 10.69 (s, 1 H, N_1CHN_4).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (75.468 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 21.2$ (OTs- CH_3), 39.4 (NCH_3), 41.0 (SCH_2), 55.3 (OCH_3), 114.1 (C_{PMB-3} , C_{PMB-5}), 125.7 (OTs- $CH-2$), 127.4 (C-6), 128.2 (C-2), 128.5 (OTs- $CH-3$), 129.5 (C_{PMB-2} , C_{PMB-6}), 130.3 (C-5), 130.5 (C_{PMB-1}), 132.0 (C-4), 133.4 (C-1), 135.7 (C-3), 139.2 (OTs-C-4), 143.2 (N_2CHN_4), 143.3 (OTs-C-1), 144.0 (N_1CHN_4), 159.1 (C_{PMB-4}).

MS (ESI+): m/z (%) = 312.12 (100) [$M\text{-OTs}$] $^+$.

HRMS (ESI+): m/z calculated for $[C_{17}H_{18}N_3OS]^+$: 312.1165. Found 312.1165.

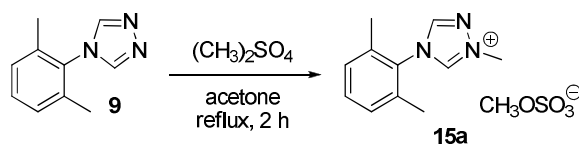
IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3445 (br), 3008 (br), 2834 (w), 1609 (w), 1575 (w), 1512 (s), 1479 (w), 1444 (w), 1303 (w), 1248 (s), 1189 (s), 1123 (m), 1101 (m), 1034 (s), 1012 (s), 990 (w), 814 (w), 756 (w), 681 (s), 667 (w), 569 (m), 550 (w).

Anal. Calcd for $C_{24}H_{25}N_3O_4S_2$: C, 59.61; H, 5.21; N, 8.69; S, 13.26. Found: C, 59.46; H, 5.29; N, 8.74; S, 13.07.

mp = 189 °C.

5.8. Synthese weiterer Monotriazoliumsalze

4-(2,6-Dimethylphenyl)-1-methyl-1,2,4-*H*-triazol-1-ium Methyl Sulfate (**15a**)



4-(2,6-Dimethylphenyl)-1,2,4-*H*-triazole¹³⁶ (**9**) (13.8 mmol, 2.39 g) was dissolved in acetone (50 mL) and dimethyl sulfate (13.8 mmol, 1.31 mL) was added. The yellow solution was heated under reflux conditions for 2 h. On addition of diethyl ether, the product started to separate from the reaction mixture as colorless oil which solidified over night. The solid was filtered off, washed three times with diethyl ether and dried in vacuo to give methyl sulfate **15a** as colorless solid (4.05 g, 98 %).

$C_{12}H_{17}N_3O_4S$ (M = 299.35 g/mol)

1H NMR (300.130 MHz, d_6 -DMSO): δ = 2.13 (s, 6 H, CH_3), 3.36 (s, 3 H, $CH_3SO_4^-$), 4.20 (s, 3 H, N CH_3), 7.37 (d, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, 2 H, H-3, H-5), 7.47-7.52 (m, 1 H, H-4), 9.49 (s, 1 H, N2CHN4), 10.40 (s, 1 H, N1CHN4).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (75.468 MHz, d_6 -DMSO): δ = 17.1 (CH_3), 39.2 (N CH_3), 52.7 ($CH_3SO_4^-$), 128.9 (C-3, C-5), 130.4 (C-1), 131.1 (C-4), 134.8 (C-2, C-6), 143.7 (N1CHN4), 144.8 (N2CHN4).

MS (ESI+): m/z (%) = 188.12 (6) [$M-CH_3SO_4$] $^+$, 487.21 (100) [$2M-CH_3SO_4$] $^+$, 786.31 (23) [$3M-CH_3SO_4$] $^+$.

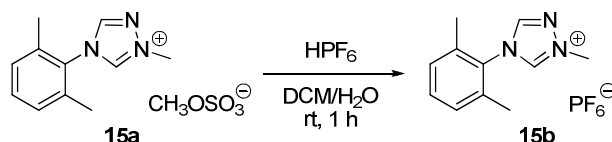
HRMS (ESI⁺): m/z calculated for $[C_{11}H_{14}N_3]^+$: 188.1182. Found 188.1183; m/z calculated for $[C_{23}H_{31}N_6O_4S]^+$: 487.2122. Found 487.2122.

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3450 (br), 3095 (m), 2989 (m), 1566 (m), 1475 (m), 1319 (m), 1282 (s), 1255 (s), 1217 (s), 1182 (s), 1161 (m), 1107 (m), 1063 (s), 1031 (s), 994 (m), 793 (s), 773 (s), 761 (s), 674 (m), 576 (m), 559 (m).

Anal. Calcd for $C_{12}H_{17}N_3O_4S$: C, 48.15; H, 5.72; N, 14.04; S, 10.71. Found: C, 47.95; H, 5.73; N, 14.10; S, 10.99.

mp = 98 °C.

4-(2,6-Dimethylphenyl)-1-methyl-1,2,4-*H*-triazol-1-ium Hexafluorophosphate (**15b**)



To exchange the anion, 4-(2,6-dimethylphenyl)-1-methyl-1,2,4-*H*-triazol-1-ium methyl sulfate (**15a**) (13.5 mmol, 4.05 g) was dissolved in water. Dichloromethane and hexafluorophosphoric acid (20.3 mmol, 2.99 mL (60 % in water)) were added. The two-phase system was thoroughly stirred for 1 h and then the phases were separated. The aqueous phase was extracted once with dichloromethane, the combined organic phases were washed three times with water to remove traces of hexafluorophosphoric acid, dried over $MgSO_4$, and filtered. On addition of diethyl ether, the product precipitated from the solution. The precipitate was filtered off, washed with diethyl ether and dried in vacuo to obtain hexafluorophosphate **15b** as colorless crystalline solid (3.98 g, 88 %).

$C_{11}H_{14}F_6N_3P$ ($M = 333.21$ g/mol)

1H NMR (300.130 MHz, d_6 -acetone): δ = 2.19 (s, 6 H, CH_3), 4.41 (s, 3 H, NCH_3), 7.36-7.38 (m, 2 H, H-3, H-5), 7.47-7.52 (m, 1 H, H-4), 9.30 (s, 1 H, $N2CHN4$), 10.17 (s, 1 H, $N1CHN4$).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (75.468 MHz, d_6 -acetone): δ = 18.5 (CH_3), 41.3 (NCH_3), 131.1 (C-3, C-5), 132.5 (C-1), 133.4 (C-4), 137.2 (C-2, C-6), 145.4 ($N1CHN4$), 146.9 ($N2CHN4$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121.645 MHz d_6 -acetone): -143.1 (sept, $^1J_{\text{PF}} = 708$ Hz, PF_6).

MS (ESI+): m/z (%) = 188.12 (10) $[\text{M-PF}_6]^+$, 521.20 (100) $[2\text{M-PF}_6]^+$.

HRMS (ESI+): m/z calculated for $[\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_3]^+$: 188.1182. Found 188.1182; m/z calculated for $[\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{N}_6\text{P}]^+$: 521.2012. Found 521.2012.

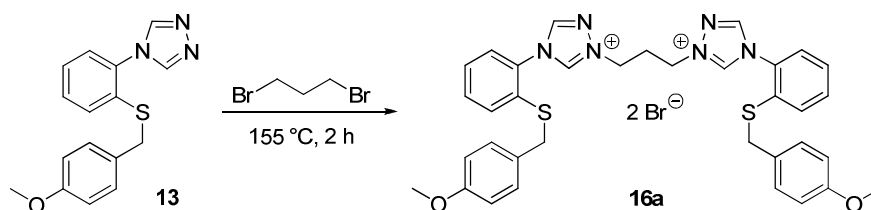
IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3425 (br), 3149 (w), 3112 (w), 1575 (w), 1478 (w), 1321 (w), 1290 (w), 1222 (w), 1192 (w), 1110 (w), 1086 (w), 991 (w), 837 (s), 789 (w), 742 (w), 676 (w), 646 (w), 559 (m), 534 (w), 406 (w).

Anal. Calcd for $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{F}_6\text{N}_3\text{P}$: C, 39.65; H, 4.23; N, 12.61. Found: C, 39.68; H, 4.32; N, 12.64.

mp = 195 °C.

5.9. Synthese von symmetrischen Bistriazoliumsalzen mit *para*-Methoxybenzylschutzgruppe

Bis-1,3-[4-[2-(4-methoxybenzylthio)phenyl]]-1,2,4-*H*-triazol-1-ium-1-yl]propyl]-1,2,4-*H*-triazol-1-ium Dibromide (**16a**)



4-[2-(4-Methoxybenzylthio)phenyl]-1,2,4-*H*-triazole (**13**) (0.875 mmol, 260 mg) was melted at 155 °C. Then 1,3-dibromopropane (0.35 mmol, 36 μL) was added and the reaction mixture was heated to 155 °C for 2 h. The melt was dissolved in dichloromethane. On addition of diethyl ether, dibromide **16a** precipitated as brown solid which was filtered off, washed with diethyl ether and dried in vacuo (226 mg, 81 %).

$\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2$ ($M = 796.64$ g/mol)

^1H NMR (300.130 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 2.70$ (quin, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 2 H, CH_2), 3.72 (s, 6 H, OCH_3), 4.19 (s, 4 H, SCH_2), 4.74 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 4 H, NCH_2), 6.83 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 4 H,

$H_{\text{PMB-3}}$), 7.13 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 4 H, $H_{\text{PMB-2}}$), 7.59 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2 H, H-5), 7.69 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2 H, H-4), 7.80-7.85 (m, 4 H, H-3, H-6), 9.55 (s, 2 H, N2CHN4), 10.80 (s, 2 H, N1CHN4).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.468 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 27.1$ (CH_2), 37.9 (SCH_2), 48.9 (NCH_2), 55.2 (OCH_3), 114.0 ($\text{C}_{\text{PMB-3}}$), 127.5 (C-6), 128.0 ($\text{C}_{\text{PMB-1}}$), 128.3 (C-5), 130.1 ($\text{C}_{\text{PMB-2}}$), 131.7 (C-1), 131.9 (C-4), 132.5 (C-2), 132.7 (C-3), 143.6 (N1CHN4), 145.2 (N2CHN4), 158.6 ($\text{C}_{\text{PMB-4}}$).

MS (ESI+): m/z (%) = 318.12 (100) $[\text{M}-2\text{Br}]^{2+}$, 515.17 (95) $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_9\text{O}-2\text{Br}]^+$, 635.23 (83) $[\text{M}-\text{H}-2\text{Br}]^+$, 717.15 (76) $[\text{M}-\text{Br}]^+$.

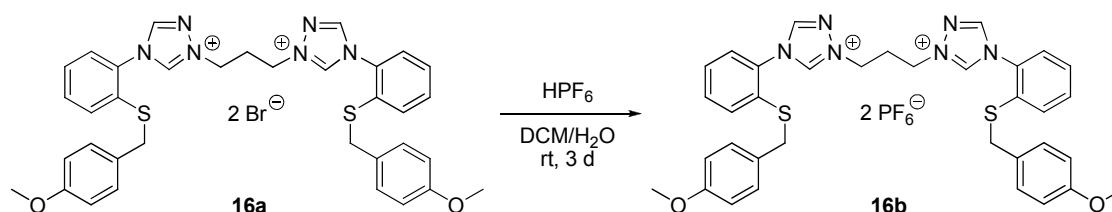
HRMS (ESI+): m/z calculated for $[\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2]^{2+}$: 318.1165. Found 318.1168; m/z calculated for $[\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{BrN}_6\text{O}_2\text{S}_2]^+$: 717.1504. Found 717.1505.

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3424 (br), 2937 (br), 1608 (m), 1562 (m), 1511 (s), 1475 (w), 1441 (w), 1319 (w), 1302 (w), 1247 (m), 1177 (w), 1098 (w), 1027 (w), 989 (w), 836 (w), 764 (w), 651 (w), 548 (w).

Anal. Calcd for $\text{C}_{35}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{N}_6\text{O}_2\text{S}_2$: C, 52.77; H, 4.55; N, 10.55. Found: C, 52.58; H, 4.76; N, 10.57.

mp = 134 °C.

Bis-1,3-[4-[2-(4-methoxybenzylthio)phenyl]]-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium-1-yl]propyl]-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium Bishexafluorophosphate (**16b**)



To exchange the anions, bis-1,3-[4-[2-(4-methoxybenzylthio)phenyl]]-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium-1-yl]propyl]-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium dibromide (**16a**) (0.508 mmol, 405 mg) was dissolved in dichloromethane and water was added. Hexafluorophosphoric acid (3.1 mmol, 0.45 mL (60 % aqueous solution)) was added, and the two-phase system was vigorously stirred for 3 d. Then the phases were separated and the aqueous phase was extracted once with dichloromethane. The combined organic phases were washed three times with water, dried over MgSO_4 , and filtered.

The solvent was removed under reduced pressure and the obtained residue was dissolved in dichloromethane. On addition of diethyl ether, brown oil separated from the solution which was washed with diethyl ether and dried in vacuo to obtain bishexafluorophosphate **16b** as brown solid (450 mg, 96 %).

$C_{35}H_{36}F_{12}N_6O_2P_2S_2$ (M = 926.76 g/mol)

1H NMR (300.130 MHz, d_6 -acetone): δ = 2.95 (quin, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 2 H, CH_2), 3.78 (s, 6 H, OCH_3), 4.14 (s, 4 H, SCH_2), 4.93 (t, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 4 H, NCH_2), 6.85 (d, $^3J_{HH}$ = 8.5 Hz, 4 H, H_{PMB-3}), 7.08 (d, $^3J_{HH}$ = 8.5 Hz, 4 H, H_{PMB-2}), 7.59-7.64 (m, 2 H, H-4), 7.69-7.76 (m, 4 H, H-5, H-3), 7.90 (dd, $^3J_{HH}$ = 7.9 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.1 Hz, 2 H, H-6), 9.12 (s, 2 H, N_2CHN_4), 10.07 (s, 2 H, N_1CHN_4).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (75.468 MHz, d_6 -acetone): δ = 28.6 (CH_2), 40.1 (SCH_2), 50.6 (NCH_2), 55.6 (OCH_3), 115.0 (C_{PMB-3}), 128.0 (C-5), 129.4 (C_{PMB-1}), 130.0 (C-4), 130.9 (C_{PMB-2}), 133.2 (C-3), 133.4 (C-1), 133.5 (C-2), 135.2 (C-6), 144.1 (N_1CHN_4), 146.2 (N_2CHN_4), 160.2 (C_{PMB-4}).

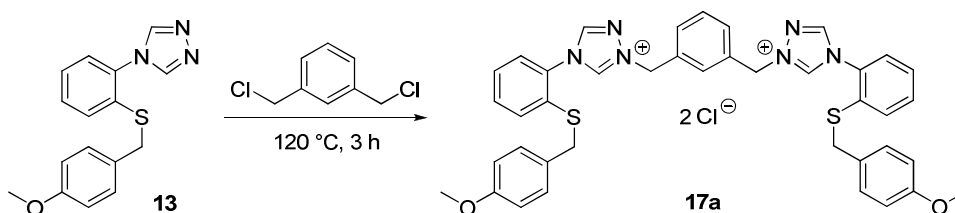
$^{31}P\{^1H\}$ NMR (121.645 MHz, d_6 -acetone): -144.3 (sept, $^1J_{PF}$ = 709 Hz, PF_6).

MS (ESI+): m/z (%) = 318.12 (27) $[M-2PF_6]^{2+}$, 515.17 (37) $[M-C_8H_9O-2PF_6]^+$, 781.20 (100) $[M-PF_6]^+$.

HRMS (ESI+): m/z calculated for $[C_{35}H_{36}F_{12}N_6O_2PS_2]^+$: 781.1978. Found 781.1974.

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3441 (br), 3148 (w), 1609 (w), 1567 (w), 1513 (m), 1477 (w), 1303 (w), 1252 (w), 1179 (w), 1103 (w), 1030 (w), 844 (s), 765 (w), 653 (w), 558 (m).

mp = 91 °C.

1,1'-[1,3-Phenylenedi(methylene)]bis[4-[2-(4-methoxybenzylthio)phenyl]-1,2,4-4H-triazol-1-ium] Dichloride (17a)

4-[2-(4-Methoxybenzylthio)phenyl]-1,2,4-4*H*-triazole (**13**) (4.00 mmol, 1.19 g) and α,α' -dichloro-*meta*-xylene (1.60 mmol, 0.280 g) were ground in a mortar and heated without solvent to 120 °C for 3 h. The resulting yellow melt was dissolved in dichloromethane. On addition of diethyl ether, dichloride **17a** precipitated as light yellow solid which was filtered off, washed with diethyl ether and dried in vacuo (802 mg, 65 %).

$C_{40}H_{38}Cl_2N_6O_2S_2$ ($M = 769.80$ g/mol)

1H NMR (300.130 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 3.72$ (s, 6 H, OCH_3), 4.16 (s, 4 H, SCH_2), 5.86 (s, 4 H, NCH_2), 6.78 (d, $^3J_{HH} = 8.5$ Hz, 4 H, H_{PMB-3}), 7.08 (d, $^3J_{HH} = 8.5$ Hz, 4 H, H_{PMB-2}), 7.48-7.53 (m, 1 H, H_{mXyl-5}), 7.54-7.62 (m, 4 H, H-5, H_{mXyl-4} , H_{mXyl-6}), 7.68 (dt, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, $^4J_{HH} = 1.1$ Hz, 2 H, H-4), 7.80-7.86 (m, 5 H, H-3, H-6, H_{mXyl-2}), 9.51 (s, 2 H, N_2CHN_4), 11.34 (s, 2 H, N_1CHN_4).

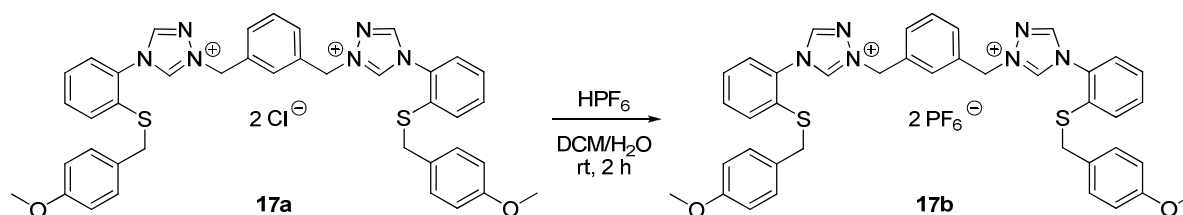
$^{13}C\{^1H\}$ NMR (75.468 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 38.2$ (SCH_2), 54.5 (NCH_2), 55.1 (OCH_3), 114.0 (C_{PMB-3}), 127.4 (C-6), 128.1 (C_{PMB-1}), 128.5 (C-5), 129.5 (C_{mXyl-5}), 129.5 (C_{mXyl-4} , C_{mXyl-6}), 129.8 (C_{mXyl-2}), 130.0 (C_{PMB-2}), 131.9 (C-4), 132.0 (C-1), 132.3 (C-2), 133.2 (C-3), 133.8 (C_{mXyl-1} , C_{mXyl-3}), 143.8 (N_1CHN_4), 145.4 (N_2CHN_4), 158.6 (C_{PMB-4}).

MS (ESI+): m/z (%) = 349.12 (58) $[M-2Cl]^{2+}$, 577.18 (57) $[M-C_8H_9O-2Cl]^+$, 697.24 (57) $[M-H-2Cl]^+$, 733.22 (100) $[M-Cl]^+$.

HRMS (ESI+): m/z calculated for $[C_{40}H_{38}ClN_6O_2S_2]^+$: 733.2181. Found 733.2184.

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3440 (br), 2934 (br), 1609 (m), 1560 (m), 1512 (s), 1476 (w), 1442 (w), 1319 (w), 1303 (w), 1249 (s), 1204 (w), 1177 (w), 1098 (w), 1071 (w), 1029 (w), 837 (w), 766 (w), 744 (w), 654 (w), 546 (w).

mp = 208 °C.

1,1'-[1,3-Phenylenedi(methylene)]bis[4-[2-(4-methoxybenzylthio)phenyl]-1,2,4-*H*-triazol-1-ium] Bishexafluorophosphate (17b)

To exchange the anions, 1,1'-[1,3-phenylenedi(methylene)]bis[4-[2-(4-methoxybenzylthio)phenyl]-1,2,4-*H*-triazol-1-ium] dichloride (**17a**) (0.650 mmol, 500 mg) was dissolved in dichloromethane and water was added. Hexafluorophosphoric acid (2.0 mmol, 0.29 mL (60 % aqueous solution)) was added and the two-phase system was vigorously stirred for 2 h. Then the phases were separated and the aqueous phase was extracted once with dichloromethane. The combined organic phases were washed three times with water, dried over MgSO_4 , and filtered. The solvent was removed under reduced pressure and the obtained residue was dissolved in dichloromethane. On addition of diethyl ether, brown oil separated from the solution which was washed with diethyl ether and dried in vacuo to obtain bishexafluorophosphate **17b** as light brown solid (531 mg, 83 %).

$\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2$ ($M = 988.83$ g/mol)

^1H NMR (300.130 MHz, d_6 -acetone): $\delta = 3.76$ (s, 6 H, OCH_3), 4.10 (s, 4 H, SCH_2), 5.90 (s, 4 H, NCH_2), 6.77 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 4 H, $\text{H}_{\text{PMB-3}}$), 7.00 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 4 H, $\text{H}_{\text{PMB-2}}$), 7.58-7.66 (m, 3 H, H-5, $\text{H}_{m\text{Xyl-5}}$), 7.70-7.76 (m, 6 H, $\text{H}_{m\text{Xyl-4}}$, $\text{H}_{m\text{Xyl-6}}$, H-6, H-4), 7.90-7.92 (m, 3 H, $\text{H}_{m\text{Xyl-2}}$, H-3), 9.01 (s, 2 H, N_2CHN_4), 10.14 (s, 2 H, N_1CHN_4).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.468 MHz, d_6 -acetone): $\delta = 40.3$ (SCH_2), 55.6 (OCH_3), 56.5 (NCH_2), 114.9 ($\text{C}_{\text{PMB-3}}$), 127.8 (C-6), 129.3 ($\text{C}_{\text{PMB-1}}$), 130.1 (C-5), 130.7 ($\text{C}_{\text{PMB-2}}$), 130.9 ($\text{C}_{m\text{Xyl-5}}$), 131.1 ($\text{C}_{m\text{Xyl-4}}$, $\text{C}_{m\text{Xyl-6}}$), 131.2 ($\text{C}_{m\text{Xyl-2}}$), 133.1 (C-2), 133.2 (C-4), 133.7 (C-1), 134.3 ($\text{C}_{m\text{Xyl-1}}$, $\text{C}_{m\text{Xyl-3}}$), 135.5 (C-3), 143.8 (N_1CHN_4), 146.1 (N_2CHN_4), 160.1 ($\text{C}_{\text{PMB-4}}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121.645 MHz, d_6 -acetone): -144.2 (sept, $^1J_{\text{PF}} = 709$ Hz, PF_6).

MS (ESI⁺): m/z (%) = 349.12 (69) $[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$, 577.18 (39) $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_9\text{O}-2\text{PF}_6]^+$, 697.24 (17) $[\text{M}-\text{H}-2\text{PF}_6]^+$, 843.21 (100) $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$.

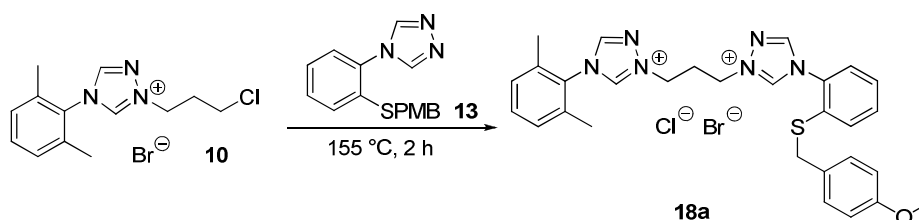
HRMS (ESI⁺): m/z calculated for $[\text{C}_{40}\text{H}_{38}\text{F}_6\text{N}_6\text{O}_2\text{PS}_2]^+$: 843.2134. Found 843.2130.

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3433 (br), 3148 (w), 1610 (w), 1564 (w), 1513 (m), 1477 (w), 1444 (w), 1320 (w), 1303 (w), 1253 (m), 1178 (w), 1102 (w), 1031 (w), 868 (s), 846 (s), 765 (w), 742 (w), 653 (w), 558 (m).

mp = 110 °C.

5.10. Synthese von unsymmetrischen Bistriazoliumsalzen mit *para*-Methoxybenzylschutzgruppe

4-[2-(4-Methoxybenzylthio)phenyl]-1-[3-[4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-*H*-triazol-1-ium-1-yl]propyl]-1,2,4-*H*-triazol-1-ium Bromide Chloride (**18a**)



4-[2-(4-Methoxybenzylthio)phenyl]-1,2,4-*H*-triazole (**13**) (1.66 mmol, 495 mg) and 1-(3-chloropropyl)-4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-*H*-triazol-1-ium bromide¹³⁶ (**10**) (1.51 mmol, 500 mg) were ground in a mortar and heated without solvent at 155 °C for 2 h. The resulting orange melt was dissolved in dichloromethane. On addition of diethyl ether, yellow oil separated from the solution which was washed with diethyl ether and dried in vacuo to give dihalide **18a** as light yellow solid (711 mg, 75 %).

$\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{BrClN}_6\text{OS}$ ($M = 628.03$ g/mol)

^1H NMR (300.130 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 2.19$ (s, 6 H, CH_3), 2.77 (quin, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 2 H, CH_2), 3.73 (s, 3 H, OCH_3), 4.19 (s, 2H, SCH_2), 4.73-4.81 (m, 4 H, NCH_2), 6.84 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 2 H, $\text{H}_{\text{PMB-3}}$, $\text{H}_{\text{PMB-5}}$), 7.14 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 2 H, $\text{H}_{\text{PMB-2}}$, $\text{H}_{\text{PMB-6}}$), 7.37 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2 H, $\text{H}_{\text{Xyl-3}}$, $\text{H}_{\text{Xyl-5}}$), 7.46-7.51 (m, 1 H, $\text{H}_{\text{Xyl-4}}$), 7.58 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 1 H, H-5), 7.68 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 1 H, H-4), 7.80 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 1 H, H-3), 7.89 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 1 H, H-6), 9.57 (s, 1 H, $\text{N}_2\text{CHN}_4\text{-Tri}_{\text{PMB}}$), 9.70 (s, 1 H, $\text{N}_2\text{CHN}_4\text{-Tri}_{\text{Xyl}}$), 11.01 (s, 1 H, $\text{N}_1\text{CHN}_4\text{-Tri}_{\text{PMB}}$), 11.11 (s, 1 H, $\text{N}_1\text{CHN}_4\text{-Tri}_{\text{Xyl}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.468 MHz, d_6 -DMSO): δ = 17.4 (CH_3), 26.8 (CH_2), 37.8 (SCH_2), 48.9 (NCH_2), 49.0 (NCH_2), 55.1 (OCH_3), 113.9 ($\text{C}_{\text{PMB-3}}$, $\text{C}_{\text{PMB-5}}$), 127.5 (C-6), 128.0 ($\text{C}_{\text{PMB-1}}$), 128.2 (C-5), 129.0 ($\text{C}_{\text{Xyl-3}}$, $\text{C}_{\text{Xyl-5}}$), 130.0 ($\text{C}_{\text{PMB-2}}$, $\text{C}_{\text{PMB-6}}$), 130.4 ($\text{C}_{\text{Xyl-1}}$), 131.0 ($\text{C}_{\text{Xyl-4}}$), 131.6 (C-1), 131.8 (C-4), 132.4 (C-2), 132.6 (C-3), 134.8 ($\text{C}_{\text{Xyl-2}}$, $\text{C}_{\text{Xyl-6}}$), 143.7 ($\text{N1CHN4-Tri}_{\text{PMB}}$), 144.0 ($\text{N1CHN4-Tri}_{\text{Xyl}}$), 145.1 ($\text{N2CHN4-Tri}_{\text{PMB}}$), 145.1 ($\text{N2CHN4-Tri}_{\text{Xyl}}$), 158.5 ($\text{C}_{\text{PMB-4}}$).

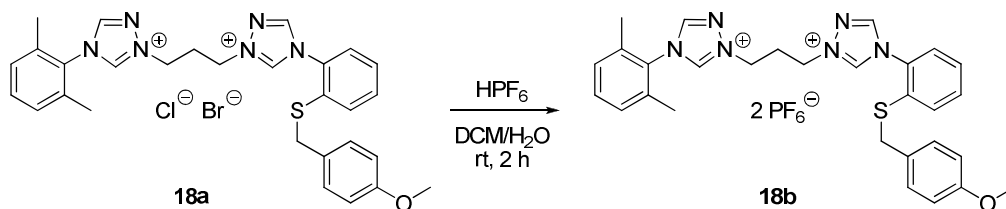
MS (ESI+) m/z (%): 256.12 (99) $[\text{M-Br-Cl}]^{2+}$, 391.17 (100) $[\text{M-Br-Cl-C}_8\text{H}_9\text{O}]^+$, 418.16 (35), 511.23 (80) $[\text{M-H-Br-Cl}]^+$, 547.20 (16) $[\text{M-Br}]^+$, 591.15 (27) $[\text{M-Cl}]^+$.

HRMS (ESI+): m/z calcd for $[\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{ClN}_6\text{OS}]^+$ 547.2041; found 547.2047. m/z calcd for $[\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{BrN}_6\text{OS}]^+$ 591.1536; found 591.1542.

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3426 (br), 2991 (br), 1609 (w), 1562 (m), 1512 (m), 1476 (w), 1444 (w), 1318 (w), 1303 (w), 1244 (m), 1179 (w), 1106 (w), 1028 (w), 989 (w), 842 (w), 771 (w), 653 (w), 557 (w).

mp = 175 °C.

4-[2-(4-Methoxybenzylthio)phenyl]-1-[3-[4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-*H*-triazol-1-ium-1-yl]propyl]-1,2,4-*H*-triazol-1-ium Bishexafluorophosphate (**18b**)



To exchange the anions, 4-[2-(4-methoxybenzylthio)phenyl]-1-[3-[4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-*H*-triazol-1-ium-1-yl]propyl]-1,2,4-*H*-triazol-1-ium bromide chloride (**18a**) (0.318 mmol, 200 mg) was dissolved in dichloromethane and water was added. Hexafluorophosphoric acid (0.96 mmol, 0.14 mL (60 % aqueous solution)) was added and the two-phase system was vigorously stirred for 2 h. Then the phases were separated and the aqueous phase was extracted once with dichloromethane. The combined organic phases were washed three times with water, dried over MgSO_4 , and filtered. The solvent was removed under reduced pressure and the obtained residue was dissolved in dichloromethane. On addition of diethyl ether, light yellow oil separated from the solution which was washed with diethyl ether and dried in vacuo to obtain bishexafluorophosphate **18b** as light yellow solid (225 mg, 89 %).

$C_{29}H_{32}F_{12}N_6OP_2S$ (M = 802.60 g/mol)

1H NMR (300.130 MHz, d_6 -acetone): δ = 2.21 (s, 6 H, CH_3), 3.02 (quin, $^3J_{HH}$ = 7.0 Hz, 2 H, CH_2), 3.78 (s, 3 H, OCH_3), 4.14 (s, 2H, SCH_2), 4.95-5.02 (m, 4 H, NCH_2), 6.85 (d, $^3J_{HH}$ = 8.6 Hz, 2 H, H_{PMB-3} , H_{PMB-5}), 7.08 (d, $^3J_{HH}$ = 8.6 Hz, 2 H, H_{PMB-2} , H_{PMB-6}), 7.37 (d, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, 2 H, H_{Xyl-3} , H_{Xyl-5}), 7.48-7.53 (m, 1 H, H_{Xyl-4}), 7.58-7.64 (m, 1 H, H-5), 7.70-7.76 (m, 2 H, H-3,4), 7.89-7.92 (m, 1 H, H-6), 9.12 (s, 1 H, $N2CHN4-Tri_{PMB}$), 9.40 (s, 1 H, $N2CHN4-Tri_{Xyl}$), 10.08 (s, 1 H, $N1CHN4-Tri_{PMB}$), 10.27 (s, 1 H, $N1CHN4-Tri_{Xyl}$).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (75.468 MHz, d_6 -acetone): δ = 18.6 (CH_3), 29.4 (CH_2), 41.1 (SCH_2), 51.7 (NCH_2), 51.8 (NCH_2), 56.6 (OCH_3), 115.9 (C_{PMB-3} , C_{PMB-5}), 129.0 (C-4), 130.4 (C_{PMB-1}), 131.0 (C-5), 131.1 (C_{Xyl-3} , C_{Xyl-5}), 131.9 (C_{PMB-2} , C_{PMB-6}), 132.4 (C_{Xyl-1}), 133.5 (C_{Xyl-4}), 134.2 (C-3), 134.4 (C-1), 134.5 (C-2), 136.2 (C-6), 137.1 (C_{Xyl-2} , C_{Xyl-6}), 145.1 ($N1CHN4-Tri_{PMB}$), 145.5 ($N1CHN4-Tri_{Xyl}$), 147.2 ($N2CHN4-Tri_{PMB}$), 147.4 ($N2CHN4-Tri_{Xyl}$), 161.2 (C_{PMB-4}).

$^{31}P\{^1H\}$ NMR (121.645 MHz, d_6 -acetone): -143.1 (sept, $^1J_{PF}$ = 709 Hz, PF_6).

MS (ESI+) m/z (%): 256.12 (39) $[M-2PF_6]^{2+}$, 391.17 (35) $[M-C_8H_9O-2PF_6]^+$, 657.20 (100) $[M-PF_6]^+$.

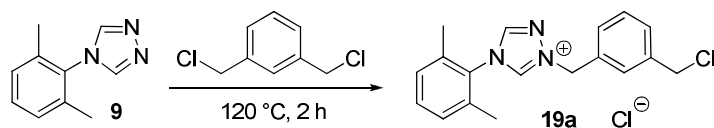
HRMS (ESI+): m/z calcd for $[C_{29}H_{32}F_6N_6OPS]^+$ 657.1995; found 657.1994.

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3425 (br), 3148 (w), 3032 (w), 2962 (w), 2936 (w), 2843 (w), 1609 (w), 1566 (m), 1513 (m), 1477 (w), 1447 (w), 1320 (w), 1304 (w), 1253 (m), 1180 (w), 1107 (w), 1031 (w), 990 (w), 842 (s), 768 (w), 740 (w), 653 (w), 558 (s).

Anal. Calcd for $C_{29}H_{32}F_{12}N_6OP_2S$: C, 43.40; H, 4.02; N 10.47; S, 4.00. Found: C, 43.55; H, 4.22; N, 10.49; S, 4.22.

mp = 90 °C.

1-[1-(3-Chloromethyl)phenyl(methyl)][4-[2,6-dimethylphenyl]-1,2,4-*H*-triazol-1-ium] Chloride (19a)



4-(2,6-Dimethylphenyl)-1,2,4-*H*-triazole¹³⁶ (**9**) (2.89 mmol, 500 mg) and α,α' -dichloro-*meta*-xylene (28.9 mmol, 5.05 g) were ground in a mortar and heated without solvent to 120 °C for 2 h. The resulting melt was minced and stirred in diethyl ether over night. The colorless solid was filtered off, washed with diethyl ether and dried in vacuo to obtain chloride **19a** (970 mg, 96 %).

$C_{18}H_{19}Cl_2N_3$ (M = 348.27 g/mol)

¹H NMR (300.130 MHz, *d*₆-DMSO): δ = 2.15 (s, 6 H, CH₃), 4.80 (s, 2 H, CH₂Cl), 5.85 (s, 2 H, NCH₂), 7.37 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2 H, H_{Xyl}-3, H_{Xyl}-5), 7.44-7.49 (m, 2 H, H_{Xyl}-4, H_{mXyl}-5), 7.51-7.56 (m, 2 H, H_{mXyl}-4, H_{mXyl}-6), 7.64 (s, 1 H, H_{mXyl}-2), 9.69 (s, 1 H, N2CHN4), 11.39 (s, 1 H, N1CHN4).

¹³C{¹H} NMR (75.468 MHz, *d*₆-DMSO): δ = 17.3 (CH₃), 45.6 (CH₂Cl), 54.7 (NCH₂), 128.7 (C_{mXyl}-6), 129.0 (C_{Xyl}-3, C_{Xyl}-5), 129.2 (C_{mXyl}-2), 129.2 (C_{mXyl}-5), 129.3 (C_{mXyl}-4), 130.4 (C_{Xyl}-1), 131.0 (C_{Xyl}-4), 133.6 (C_{mXyl}-1), 134.6 (C_{Xyl}-2, C_{Xyl}-6), 138.3 (C_{mXyl}-3), 144.0 (N1CHN4), 145.5 (N2CHN4).

MS (ESI+) *m/z* (%): 312.13 (100) [M-Cl]⁺, 659.22 (3) [2M-Cl]⁺.

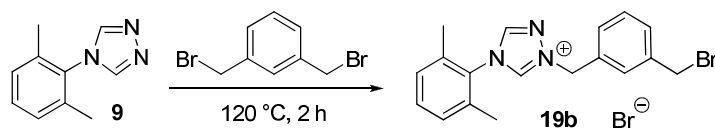
HRMS (ESI+): *m/z* calcd for [C₁₈H₁₉ClN₃]⁺: 312.1268; found: 312.1262.

IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3400 (br), 2984 (s), 2747 (w), 1610 (w), 1591 (w), 1559 (s), 1518 (w), 1476 (m), 1451 (m), 1312 (w), 1274 (w), 1197 (m), 1106 (m), 1005 (w), 978 (w), 785 (w), 766 (w), 711 (s), 674 (m), 554 (w), 536 (w).

Anal. Calcd for C₁₈H₁₉Cl₂N₃: C, 62.08; H, 5.50; N 12.07. Found: C, 61.85; H, 5.48; N, 11.96.

mp = 220 °C.

1-[1-(3-Bromomethyl)phenyl(methyl)][4-[2,6-dimethylphenyl]-1,2,4-*H*-triazol-1-ium] Bromide (19b)



4-(2,6-Dimethylphenyl)-1,2,4-*H*-triazole¹³⁶ (**9**) (2.57 mmol, 445 mg) and α,α' -dibromo-*meta*-xylene (25.7 mmol, 6.78 g) were ground in a mortar and heated without solvent to 120 °C for 2 h. The resulting melt was minced and stirred in diethyl ether over night. The light yellow solid was filtered off, washed with diethyl ether and dried under reduced pressure to obtain bromide **19b** (800 mg, 71 %)

$C_{18}H_{19}Br_2N_3$ (M = 437.17 g/mol)

1H NMR (300.130 MHz, d_6 -DMSO): δ = 2.13 (s, 6 H, CH_3), 4.51 (s, 2 H, CH_2Br), 5.79 (s, 2 H, NCH_2), 7.35-7.41 (m, 5 H, H_{Xyl-3} , H_{Xyl-5} , H_{mXyl-4} , H_{mXyl-5} , H_{mXyl-6}), 7.45-7.50 (m, 2 H, H_{Xyl-4} , H_{mXyl-2}), 9.61 (s, 1 H, N_2CHN_4), 10.98 (s, 1 H, N_1CHN_4).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (75.468 MHz, d_6 -DMSO): δ = 17.3 (CH_3), 55.3 (NCH_2), 62.4 (CH_2Br), 126.7 (C_{mXyl-2}), 126.9 ($C_{mXyl-4/6}$), 127.0 ($C_{mXyl-4/6}$), 128.7 (C_{mXyl-5}), 129.0 (C_{Xyl-3} , C_{Xyl-5}), 130.4 (C_{Xyl-1}), 131.2 (C_{Xyl-4}), 132.8 (C_{mXyl-1}), 134.7 (C_{Xyl-2} , C_{Xyl-6}), 143.4 (C_{mXyl-3}), 143.7 (N_1CHN_4), 145.5 (N_2CHN_4).

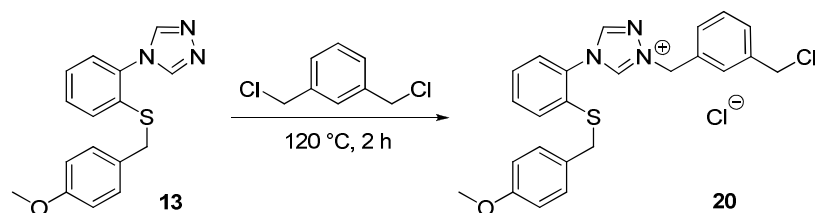
MS (ESI+) m/z (%): 356.08 (90) $[M-Br]^+$, 791.07 (2) $[2M-Br]^+$.

HRMS (ESI+): m/z calcd for $[C_{18}H_{19}BrN_3]^+$: 356.0762; found 356.0758.

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3243 (br), 2959 (m), 2928 (m), 2869 (w), 1635 (w), 1558 (m), 1475 (m), 1449 (m), 1314 (w), 1219 (m), 1196 (m), 1161 (m), 1106 (m), 785 (w), 699 (w), 674 (w), 590 (w), 557 (w), 546 (w), 404 (w).

Anal. Calcd for $C_{18}H_{19}Br_2N_3$: C, 49.45; H, 4.38; N 9.61. Found: C, 49.18; H, 4.39; N, 9.50.

mp = 191 °C.

1-[1-(3-Chloromethyl)phenyl(methyl)][4-[2-(4-methoxybenzylthio)phenyl]-1,2,4-*H*-triazol-1-ium] Chloride (20)

4-[2-(4-Methoxybenzylthio)phenyl]-1,2,4-*H*-triazole (**13**) (1.68 mmol, 500 mg) and α,α' -dichloro-*meta*-xylene (16.8 mmol, 2.94 g) were ground in a mortar and heated without solvent to 120 °C for 2 h. The resulting orange oil was stirred in diethyl ether over night. The solvent was decanted and the oil washed with diethyl ether. The oil was dissolved in dichloromethane and on addition of diethyl ether yellow oil separated from the solution which was dried in vacuo to obtain chloride **20** as light yellow solid (677 mg, 85 %).

$C_{24}H_{23}Cl_2N_3OS$ (M = 472.43 g/mol)

1H NMR (300.130 MHz, d_6 -DMSO): δ = 3.71 (s, 3 H, OCH₃), 4.16 (s, 2 H, SCH₂), 4.77 (s, 2 H, CH₂Cl), 5.84 (s, 2 H, NCH₂), 6.77 (d, $^3J_{HH}$ = 8.7 Hz, 2 H, H_{PMB-3}, H_{PMB-5}), 7.07 (d, $^3J_{HH}$ = 8.7 Hz, 2 H, H_{PMB-2}, H_{PMB-6}), 7.43-7.48 (m, 1 H, H_{mXyl-5}), 7.49-7.55 (m, 2 H, H_{mXyl-4,6}), 7.58 (dt, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.4 Hz, 2 H, H-5), 7.68 (dt, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.4 Hz, 2 H, H-4), 7.78-7.84 (m, 2 H, H-6,3), 9.49 (s, 1 H, N2CHN4), 11.26 (s, 1 H, N1CHN4).

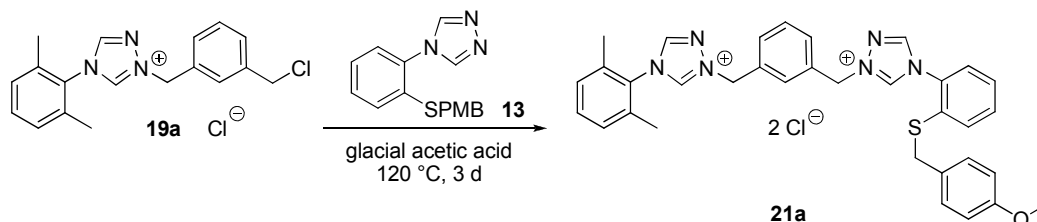
$^{13}C\{^1H\}$ NMR (75.468 MHz, d_6 -DMSO): δ = 38.1 (SCH₂), 45.6 (CH₂Cl), 54.4 (NCH₂), 55.0 (OCH₃), 113.8 (C_{PMB-3}, C_{PMB-5}), 127.3 (C-6), 127.9 (C_{PMB-1}), 128.4 (C-5), 128.9 (C_{mXyl-5}), 129.2 (C_{mXyl-4,6}), 129.4 (C_{mXyl-2}), 129.9 (C_{PMB-2}, C_{PMB-6}), 131.9 (C-1,4), 132.2 (C-2), 133.0 (C-3), 133.5 (C_{mXyl-3}), 138.3 (C_{mXyl-1}), 143.7 (N1CHN4), 145.3 (N2CHN4), 158.4 (C_{PMB-4}).

MS (ESI+) m/z (%): 436.13 (100) [M-Cl]⁺, 454.09 (26).

HRMS (ESI+): m/z calcd for [C₂₄H₂₃ClN₃OS]⁺ 436.1250; found 436.1250.

IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3432 (br), 2998 (m), 2955 (m), 2835 (w), 1609 (m), 1560 (m), 1512 (s), 1476 (m), 1442 (m), 1318 (m), 1303 (m), 1249 (s), 1201 (w), 1176 (m), 1097 (m), 1030 (m), 765 (m), 710 (m), 654 (m), 547 (w).

mp = 90 °C.

1,1'-[1,3-Phenylenedi(methylene)]-[4-[2-(4-methoxybenzylthio)phenyl]-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium]-[4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium] Dichloride (21a**)**

4-[2-(4-Methoxybenzylthio)phenyl]-1,2,4-4*H*-triazole (**13**) (2.34 mmol, 695 mg) and 1-[1-(3-chloromethyl)phenyl(methyl)][4-[2,6-dimethylphenyl]-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium] chloride (**19a**) (1.56 mmol, 543 mg) were dissolved in glacial acetic acid (15 mL) and heated to 120 °C for 3 d. The solvent was removed under reduced pressure and the obtained brown oil was dissolved in dichloromethane. On addition of diethyl ether, light brown oil separated from the solution which was washed with diethyl ether and dried in vacuo to give a light brown foam. The foam was dissolved again in dichloromethane and on addition of diethyl ether the product precipitated as light brown solid. The precipitate was filtered off, washed with diethyl ether and dried in vacuo to obtain dichloride **21a** (860 mg, 85 %).

$\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{OS}$ ($M = 645.64 \text{ g/mol}$)

^1H NMR (300.130 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 2.15$ (s, 6 H, CH_3), 3.72 (s, 3 H, OCH_3), 4.18 (s, 2 H, SCH_2), 5.87 (s, 2 H, NCH_2), 5.88 (s, 2 H, NCH_2), 6.79 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{H}_{\text{PMB-3}}$, $\text{H}_{\text{PMB-5}}$), 7.10 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{H}_{\text{PMB-2}}$, $\text{H}_{\text{PMB-6}}$), 7.36 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{H}_{\text{Xyl-3}}$, $\text{H}_{\text{Xyl-5}}$), 7.46-7.51 (m, 1 H, $\text{H}_{\text{Xyl-4}}$), 7.50-7.63 (m, 4 H, $\text{H}_{m\text{Xyl-5}}$, H-5 , $\text{H}_{m\text{Xyl-4}}$, $\text{H}_{m\text{Xyl-6}}$), 7.65-7.70 (m, 1 H, H-4), 7.81 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.0 \text{ Hz}$, 1 H, H-3), 7.86-7.89 (m, 2 H, H-6 , $\text{H}_{m\text{Xyl-2}}$), 9.55 (s, 1 H, $\text{N2CHN4-Tri}_{\text{PMB}}$), 9.73 (s, 1 H, $\text{N2CHN4-Tri}_{\text{Xyl}}$), 11.40 (s, 1 H, $\text{N1CHN4-Tri}_{\text{PMB}}$), 11.57 (s, 1 H, $\text{N1CHN4-Tri}_{\text{Xyl}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.468 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 17.4$ (CH_3), 38.1 (SCH_2), 54.5 (NCH_2), 54.7 (NCH_2), 55.1 (OCH_3), 113.9 ($\text{C}_{\text{PMB-3}}$, $\text{C}_{\text{PMB-5}}$), 127.5 (C-6), 128.0 ($\text{C}_{\text{PMB-1}}$), 128.5 (C-5), 129.1 ($\text{C}_{\text{Xyl-3}}$, $\text{C}_{\text{Xyl-5}}$), 129.5 ($\text{C}_{m\text{Xyl-4}}$, $\text{C}_{m\text{Xyl-5}}$, $\text{C}_{m\text{Xyl-6}}$), 129.7 ($\text{C}_{m\text{Xyl-2}}$), 130.0 ($\text{C}_{\text{PMB-2}}$, $\text{C}_{\text{PMB-6}}$), 130.5 ($\text{C}_{\text{Xyl-1}}$), 131.1 ($\text{C}_{\text{Xyl-4}}$), 131.9 (C-4), 132.0 (C-1), 132.3 (C-2), 133.1 (C-3), 133.9 ($\text{C}_{m\text{Xyl-1}}$, $\text{C}_{m\text{Xyl-3}}$), 134.7 ($\text{C}_{\text{Xyl-2}}$, $\text{C}_{\text{Xyl-6}}$), 143.8 ($\text{N1CHN4-Tri}_{\text{PMB}}$), 144.3 ($\text{N1CHN4-Tri}_{\text{Xyl}}$), 145.4 ($\text{N2CHN4-Tri}_{\text{PMB}}$), 145.5 ($\text{N2CHN4-Tri}_{\text{Xyl}}$), 158.5 ($\text{C}_{\text{PMB-4}}$).

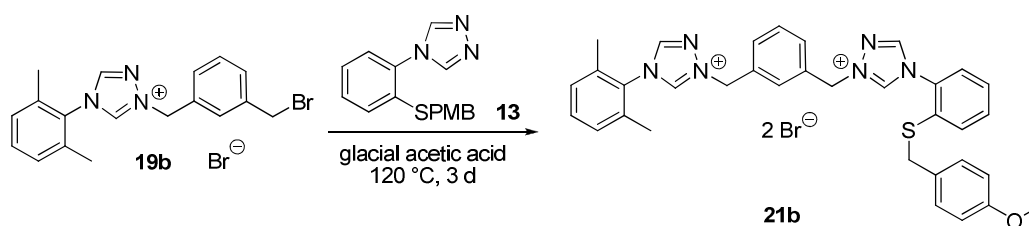
MS (ESI+) m/z (%): 287.13 (96) $[M-2Cl]^{2+}$, 453.19 (91) $[M-C_8H_9O-2Cl]^+$, 573.24 (100) $[M-H-2Cl]^+$, 609.22 (46) $[M-Cl]^+$.

HRMS (ESI+): m/z calcd for $[C_{34}H_{33}N_6OS]^+$ 573.2431; found 573.2441; m/z calcd for $[C_{34}H_{34}ClN_6OS]^+$ 609.2198; found 609.2208.

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3432 (br), 2976 (br), 1609 (m), 1559 (m), 1512 (m), 1476 (m), 1442 (w), 1405 (w), 1317 (w), 1303 (w), 1247 (m), 1178 (w), 1104 (w), 1027 (w), 1001 (w), 979 (w), 766 (w), 731 (w), 654 (w), 552 (w).

mp = 197 °C.

1,1'-[1,3-Phenylenedi(methylene)]-[4-[2-(4-methoxybenzylthio)phenyl]-1,2,4-*H*-triazol-1-ium]-[4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-*H*-triazol-1-ium] Dibromide (21b**)**



4-[2-(4-Methoxybenzylthio)phenyl]-1,2,4-*H*-triazole (**13**) (1.16 mmol, 344 mg) and 1-[1-(3-bromomethyl)phenyl(methyl)][4-[2,6-dimethylphenyl]-1,2,4-*H*-triazol-1-ium] bromide (**19b**) (0.77 mmol, 337 mg) were dissolved in glacial acetic acid (8 mL) and heated to 120 °C for 3 d. The solvent was removed under reduced pressure and the obtained brown oil was dissolved in dichloromethane. On addition of diethyl ether, light brown oil separated from the solution which was washed with diethyl ether and dried in vacuo to give a light brown foam. The foam was dissolved again in dichloromethane and on addition of diethyl ether the product precipitated as light brown solid. The precipitate was filtered off, washed with diethyl ether and dried in vacuo to obtain dibromide **21b** (514 mg, 91 %).

$C_{34}H_{34}Br_2N_6OS$ (M = 734.55 g/mol)

1H NMR (300.130 MHz, d_6 -DMSO): δ = 2.15 (s, 6 H, CH_3), 3.72 (s, 3 H, OCH_3), 4.17 (s, 2 H, SCH_2), 5.84 (s, 2 H, NCH_2), 5.85 (s, 2 H, NCH_2), 6.78 (d, $^3J_{HH}$ = 8.6 Hz, 2 H, H_{PMB-3} , H_{PMB-5}), 7.08 (d, $^3J_{HH}$ = 8.6 Hz, 2 H, H_{PMB-2} , H_{PMB-6}), 7.37 (d, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, 2 H, H_{Xyl-3} , H_{Xyl-5}), 7.47-

7.52 (m, 1 H, H_{Xyl}-4), 7.55-7.64 (m, 4 H, H_{mXyl}-5, H_{mXyl}-4, H_{mXyl}-6, H-5), 7.66-7.72 (m, 1 H, H-4), 7.82-7.85 (m, 3 H, H_{mXyl}-2, H-3, H-6), 9.49 (s, 1 H, N2CHN4-Tri_{PMB}), 9.64 (s, 1 H, N2CHN4-Tri_{Xyl}), 10.95 (s, 1 H, N1CHN4-Tri_{PMB}), 11.05 (s, 1 H, N1CHN4-Tri_{Xyl}).

¹³C{¹H} NMR (75.468 MHz, d₆-DMSO): δ = 17.4 (CH₃), 38.1 (SCH₂), 54.6 (NCH₂), 54.9 (NCH₂), 55.1 (OCH₃), 113.9 (C_{PMB}-3, C_{PMB}-5), 127.4 (C-6), 128.0 (C_{PMB}-1), 128.5 (C-5), 129.1 (C_{Xyl}-3, C_{Xyl}-5), 129.5, 129.5, 129.6 (C_{mXyl}-4, C_{mXyl}-5, C_{mXyl}-6), 129.7 (C_{mXyl}-2), 129.9 (C_{PMB}-2, C_{PMB}-6), 130.4 (C_{Xyl}-1), 131.2 (C_{Xyl}-4), 131.8 (C-1), 131.9 (C-4), 132.3 (C-2), 133.0 (C-3), 133.7, 133.7 (C_{mXyl}-1, C_{mXyl}-3), 134.8 (C_{Xyl}-2, C_{Xyl}-6), 143.5 (N1CHN4-Tri_{PMB}), 143.9 (N1CHN4-Tri_{Xyl}), 145.4 (N2CHN4-Tri_{PMB}), 145.5 (N2CHN4-Tri_{Xyl}), 158.5 (C_{PMB}-4).

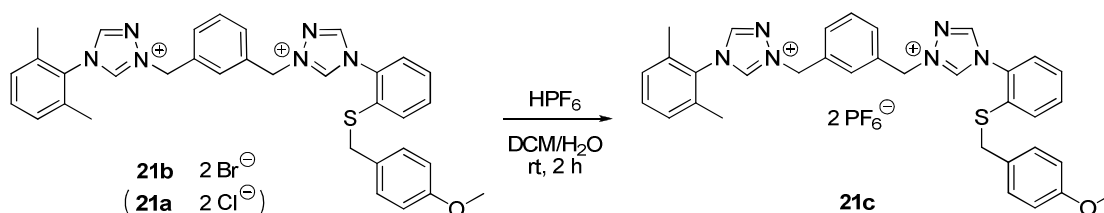
MS (ESI+) m/z (%): 287.13 (100) [M-2Br]²⁺, 453.19 (94) [M-C₈H₉O-2Br]⁺, 573.24 (23) [M-H-2Br]⁺, 655.17 (51) [M-Br]⁺.

HRMS (ESI+): m/z calcd for [C₃₄H₃₃N₆OS]⁺ 573.2431; found 573.2440; m/z calcd for [C₃₄H₃₄BrN₆OS]⁺ 653.1693; found 653.1702.

IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3436 (br), 3004 (br), 1609 (m), 1560 (m), 1512 (m), 1476 (m), 1442 (w), 1366 (w), 1303 (w), 1248 (m), 1178 (w), 1104 (w), 1028 (w), 1002 (w), 980 (w), 838 (w), 770 (w), 737 (w), 654 (w), 554 (w).

mp = 204 °C.

1,1'-[1,3-Phenylenedi(methylene)]-[4-[2-(4-methoxybenzylthio)phenyl]-1,2,4-4H-triazol-1-ium]-[4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-4H-triazol-1-ium] Bishexafluorophosphate (21c)



To exchange the anions, 1,1'-[1,3-phenylenedi(methylene)]-[4-[2-(4-methoxybenzylthio)phenyl]-1,2,4-4H-triazol-1-ium]-[4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-4H-triazol-1-ium] dibromide (**21b**) (0.636 mmol, 467 mg) was dissolved in dichloromethane and water was added. Hexafluorophosphoric acid (1.9 mmol, 0.28 mL (60 % aqueous solution)) was added and the two-phase system was vigorously stirred for 2 h. Then the phases were separated and the aqueous phase was extracted once with dichloromethane. The combined organic phases were washed three

times with water, dried over MgSO_4 , and filtered. The solvent was removed under reduced pressure and the obtained residue was dissolved in dichloromethane. On addition of diethyl ether, light yellow oil separated from the solution which was washed with diethyl ether and dried in vacuo to obtain bishexafluorophosphate **21c** as light yellow solid (466 mg, 85 %).

Analogously, 1,1'-[1,3-phenylenedi(methylene)]-[4-[2-(4-methoxybenzylthio)phenyl]-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium]-[4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium] dichloride (**21a**) (1.26 mmol, 815 mg) can be reacted with hexafluorophosphoric acid (3.8 mmol, 0.56 mL (60 % aqueous solution)) in a salt metathesis to give bishexafluorophosphate **21c** (1.00 g, 92 %).

$\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{F}_{12}\text{N}_6\text{OP}_2\text{S}$ ($M = 864.67$ g/mol)

^1H NMR (300.130 MHz, d_6 -acetone): $\delta = 2.19$ (s, 6 H, CH_3), 3.76 (s, 3 H, OCH_3), 4.11 (s, 2 H, SCH_2), 5.90 (s, 2 H, $\text{N}_{\text{TriPMB}}\text{CH}_2$), 5.98 (s, 2 H, $\text{N}_{\text{TriXyl}}\text{CH}_2$), 6.76 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 2 H, $\text{H}_{\text{PMB-3}}$, $\text{H}_{\text{PMB-5}}$), 7.00 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, 2 H, $\text{H}_{\text{PMB-2}}$, $\text{H}_{\text{PMB-6}}$), 7.37 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2 H, $\text{H}_{\text{Xyl-3}}$, $\text{H}_{\text{Xyl-5}}$), 7.47-7.52 (m, 1 H, $\text{H}_{\text{Xyl-4}}$), 7.59-7.66 (m, 2 H, H-5 , $\text{H}_{m\text{Xyl-5}}$), 7.70-7.76 (m, 4 H, $\text{H}_{m\text{Xyl-4}}$, $\text{H}_{m\text{Xyl-6}}$, H-4 , H-6), 7.90-7.94 (m, 2 H, $\text{H}_{m\text{Xyl-2}}$, H-3), 9.02 (s, 1 H, N2CHN4-TriPMB), 9.36 (s, 1 H, N2CHN4-TriXyl), 10.15 (s, 1 H, N1CHN4-TriPMB), 10.34 (s, 1 H, N1CHN4-TriXyl).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.468 MHz, d_6 -acetone): $\delta = 17.6$ (CH_3), 40.3 (SCH_2), 55.6 (OCH_3), 56.6 ($\text{N}_{\text{TriPMB}}\text{CH}_2$), 56.9 ($\text{N}_{\text{TriXyl}}\text{CH}_2$), 114.9 ($\text{C}_{\text{PMB-3}}$, $\text{C}_{\text{PMB-5}}$), 127.9 (C-6), 129.4 ($\text{C}_{\text{PMB-1}}$), 130.1 ($\text{C}_{\text{Xyl-3}}$, $\text{C}_{\text{Xyl-5}}$), 130.1 (C-5), 130.7 ($\text{C}_{\text{PMB-2}}$, $\text{C}_{\text{PMB-6}}$), 131.0 ($\text{C}_{m\text{Xyl-5}}$), 131.1, 131.2 ($\text{C}_{m\text{Xyl-4}}$, $\text{C}_{m\text{Xyl-6}}$), 131.3 ($\text{C}_{m\text{Xyl-2}}$), 131.4 ($\text{C}_{\text{Xyl-1}}$), 132.5 ($\text{C}_{\text{Xyl-4}}$), 133.1 (C-2), 133.2 (C-4), 133.7 (C-1), 134.4 ($\text{C}_{m\text{Xyl-1}}$, $\text{C}_{m\text{Xyl-3}}$), 135.5 (C-3), 136.0 ($\text{C}_{\text{Xyl-2}}$, $\text{C}_{\text{Xyl-6}}$), 143.8 (N1CHN4-TriPMB), 144.3 (N1CHN4-TriXyl), 146.1 (N2CHN4-TriPMB), 146.5 (N2CHN4-TriXyl), 160.1 ($\text{C}_{\text{PMB-4}}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121.649 MHz, d_6 -acetone): -144.2 (sept, $^1J_{\text{PF}} = 709$ Hz, PF_6).

MS (ESI+) m/z (%): 287.13 (97) $[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$, 453.19 (81) $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_9\text{O}-2\text{PF}_6]^+$, 573.24 (8) $[\text{M}-\text{H}-2\text{PF}_6]^+$, 719.22 (100) $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$.

HRMS (ESI+): m/z calcd for $[\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{N}_6\text{OS}]^{2+}$ 287.1252; found 287.1252; m/z calcd for $[\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{F}_6\text{N}_6\text{OPS}]^+$ 719.2151; found 719.2150.

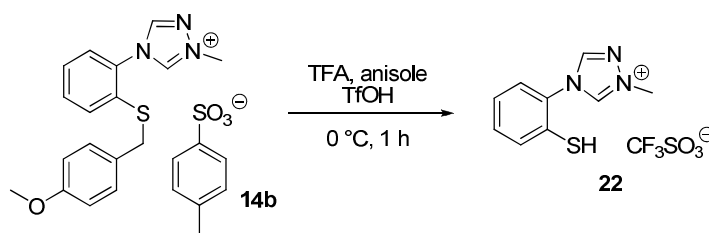
IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3445 (br), 3148 (w), 1611 (w), 1563 (w), 1512 (w), 1476 (w), 1444 (w), 1319 (w), 1303 (w), 1254 (w), 1178 (w), 1161 (w), 1104 (w), 1031 (w), 1004 (w), 844 (s), 768 (w), 739 (w), 656 (w), 559 (m).

Anal. Calcd for $C_{34}H_{34}F_{12}N_6OP_2S$: C, 47.23; H, 3.96; N 9.72. Found: C, 47.38; H, 4.21; N, 10.01.

mp = 129 °C.

5.11. Synthese von Triazoliumsalzen mit entschützter Thiolfunktion

4-(2-Thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium Triflate (**22**)



4-[2-(4-Methoxybenzylthio)phenyl]-1-methyl-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium tosylate (**14b**) (1.00 mmol, 484 mg) was dissolved at 0 °C under an argon atmosphere in trifluoroacetic acid (50 mmol, 3.9 mL). Anisole (5.0 mmol, 0.54 mL) and at last trifluoromethanesulfonic acid (5.0 mmol, 0.44 mL) were added. The mixture was stirred for 1 h at 0 °C and then the solution volume was decreased under reduced pressure. The obtained red oil was dissolved in diethyl ether/water. The phases were separated and the aqueous phase was washed three times with diethyl ether. The aqueous phase was then extracted three times with dichloromethane. The combined phases of dichloromethane were dried over $MgSO_4$, filtered and the volume of the solution was decreased under reduced pressure. On addition of diethyl ether, the product precipitated as colorless crystals, which were filtered off, washed with diethyl ether and dried in vacuo to obtain triflate **22** as colorless to light yellow crystalline solid (256 mg, 75 %).

Trifluoroacetic acid, trifluoromethanesulfonic acid and anisole were used for the cleavage of the *para*-methoxybenzyl group as was described for 6-(*p*-methoxybenzylthio)-6,7-dihydro-5*H*-pyrazolo[1,2-*a*][1,2,4]triazolium chloride.¹⁴¹

$C_{10}H_{10}F_3N_3O_3S_2$ (M = 341.33 g/mol)

1H NMR (300.130 MHz, d_6 -acetone): δ = 4.39 (s, 3 H, NCH_3), 7.51 (dt, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, $^4J_{HH} = 1.5$ Hz, 1 H, H-4), 7.60 (dt, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, $^4J_{HH} = 1.5$ Hz, 1 H, H-5), 7.74-7.80 (m, 2 H, H-3, H-6), 9.39 (s, 1 H, N_2CHN_4), 10.34 (s, 1 H, N_1CHN_4).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.468 MHz, d_6 -acetone): $\delta = 41.0$ (NCH₃), 123.0 (C_{OTf}, $^1J_{\text{CF}} = 321$ Hz), 129.6 (C-4), 129.9 (C-3), 130.9 (C-1), 132.8 (C-2), 133.9 (C-5), 134.7 (C-6), 145.6 (N1CHN4), 146.5 (N2CHN4).

^1H NMR (300.132 MHz, CD₃CN): $\delta = 4.19$ (s, 3 H, NCH₃), 4.34 (s, 1 H, SH), 7.45-7.59 (m, 3 H, H-4, H-3, H-5), 7.69-7.72 (m, 1 H, H-6), 8.86 (s, 1 H, N2CHN4), 9.65 (s, 1 H, N1CHN4).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.476 MHz, CD₃CN): $\delta = 40.2$ (NCH₃), 122.0 (C_{OTf}, $^1J_{\text{CF}} = 321$ Hz), 128.6 (C-3), 128.9 (C-4), 129.6 (C-1), 131.5 (C-2), 133.1 (C-5), 133.9 (C-6), 143.8 (N1CHN4), 145.3 (N2CHN4).

MS (ESI+): m/z (%) = 192.06 (100) [M-OTf]⁺, 533.07 (61) [2M-OTf]⁺.

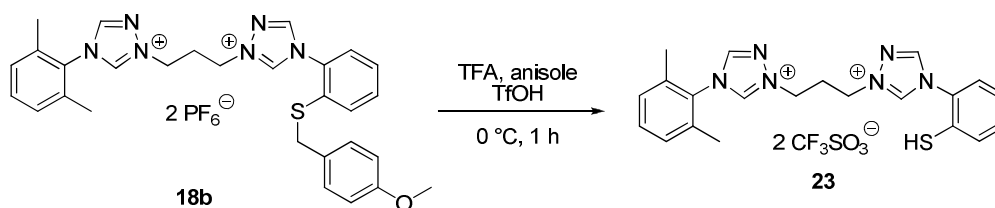
HRMS (ESI+): m/z calculated for [C₉H₁₀N₃S]⁺: 192.0590. Found 192.0590.

IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3429 (br), 3096 (br), 2550 (w), 1583 (m), 1575 (m), 1535 (w), 1484 (m), 1444 (w), 1329 (w), 1256 (s), 1227 (s), 1160 (s), 1112 (m), 1082 (w), 1032 (s), 993 (w), 770 (m), 667 (m), 637 (s), 575 (w), 517 (m).

Anal. Calcd for C₁₀H₁₀F₃N₃O₃S₂: C, 35.19; H, 2.95; N, 12.31. Found: C, 35.51; H, 3.07; N, 12.28.

mp = 133 °C.

4-[2-(Thiophenyl)]-1-[3-[4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-4H-triazol-1-ium-1-yl]propyl]-1,2,4-4H-triazol-1-ium Bistriflate (23)



4-[2-(4-Methoxybenzylthio)phenyl]-1-[3-[4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-4H-triazol-1-ium-1-yl]-propyl]-1,2,4-4H-triazol-1-ium bishexafluorophosphate (**18b**) (0.600 mmol, 482 mg) was dissolved at 0 °C under an argon atmosphere in trifluoroacetic acid (30 mmol, 2.3 mL). Anisole (3.0 mmol, 0.33 mL) and at last trifluoromethanesulfonic acid (3.0 mmol, 0.26 mL) were added. The mixture was stirred for 1 h at 0 °C before the solvent was removed under reduced pressure. The obtained red oil was suspended in diethyl ether/water. Yellow oil separated between the two

phases. The organic phase was pipetted off and the aqueous phase with the oil is washed three times with diethyl ether in this way. To the aqueous phase dichloromethane and a small amount of acetonitrile were added until the oil was dissolved. The organic phase was washed twice with water and then dried over MgSO_4 and filtered. The volume of the solution was decreased under reduced pressure. On addition of diethyl ether, the product precipitated which was filtered off, washed with diethyl ether and dried in vacuo to obtain bistriflate **23** as light yellow solid (328 mg, 79 %).

$\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{F}_6\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_3$ (M = 690.66 g/mol)

^1H NMR (300.130 MHz, CD_3CN): δ = 2.14 (s, 6 H, CH_3), 2.83 (quin, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 2 H, CH_2), 4.71-4.77 (m, 4 H, NCH_2), 7.34 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2 H, $\text{H}_{\text{Xyl-3}}$, $\text{H}_{\text{Xyl-5}}$), 7.46-7.53 (m, 2 H, $\text{H}_{\text{Xyl-4}}$, H-4), 7.55-7.63 (m, 2 H, H-5 , H-3), 7.73 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 1 H, H-6), 8.86 (s, 1 H, $\text{N2CHN4-Tri}_{\text{Xyl}}$), 8.96 (s, 1 H, $\text{N2CHN4-Tri}_{\text{SH}}$), 9.78 (s, 1 H, $\text{N1CHN4-Tri}_{\text{Xyl}}$), 9.87 (s, 1 H, $\text{N1CHN4-Tri}_{\text{SH}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.468 MHz, CD_3CN): δ = 17.8 (CH_3), 28.0 (CH_2), 50.6 (NCH_2), 50.7 (NCH_2), 121.9 (C_{OTf} , $^1J_{\text{CF}} = 321$ Hz), 128.7 (C-3), 129.0 (C-4), 129.4 (C-2), 130.1 ($\text{C}_{\text{Xyl-3}}$, $\text{C}_{\text{Xyl-5}}$), 131.1 ($\text{C}_{\text{Xyl-1}}$), 131.7 (C-1), 132.6 ($\text{C}_{\text{Xyl-4}}$), 133.1 (C-5), 134.2 (C-6), 136.1 ($\text{C}_{\text{Xyl-2}}$, $\text{C}_{\text{Xyl-6}}$), 144.0 ($\text{N1CHN4-Tri}_{\text{SH}}$ / $\text{N1CHN4-Tri}_{\text{Xyl}}$), 144.1 ($\text{N1CHN4-Tri}_{\text{SH}}$ / $\text{N1CHN4-Tri}_{\text{Xyl}}$), 145.8 ($\text{N2CHN4-Tri}_{\text{SH}}$), 146.1 ($\text{N2CHN4-Tri}_{\text{Xyl}}$).

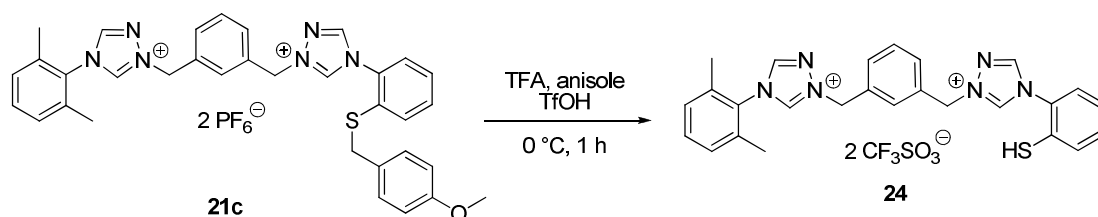
MS (ESI+) m/z (%): 391.17 (100) [M-H-2OTf] $^+$.

HRMS (ESI+): m/z calcd for [$\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_6\text{S}$] $^+$ 391.1699; found 391.1701.

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3446 (br), 3138 (br), 3057 (br), 2534 (w), 2358 (w), 1566 (s), 1480 (m), 1449 (m), 1259 (s), 1226 (s), 1163 (s), 1106 (m), 1031 (s), 989 (m), 843 (s), 786 (m), 763 (m), 675 (w), 639 (s), 574 (w), 558 (s), 518 (m).

Anal. Calcd for $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{F}_6\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_3$: C, 40.00; H, 3.50; N 12.17. Found: C, 39.71; H, 3.73; N, 12.17.

mp = 198 °C.

1,1'-[1,3-Phenylenedi(methylene)]-[4-(2-thiophenyl)-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium]-[4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium] Bistriflate (24**)**

1,1'-[1,3-Phenylenedi(methylene)]-[4-[2-(4-methoxybenzylthio)phenyl]-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium]-[4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium] bis-hexafluorophosphate (**21c**) (0.400 mmol, 346 mg) was dissolved at 0 °C under an argon atmosphere in trifluoroacetic acid (20.0 mmol, 1.54 mL). Anisole (2.0 mmol, 0.22 mL) and at last trifluoromethanesulfonic acid (2.0 mmol, 0.18 mL) were added. The mixture was stirred for 1 h at 0 °C before the solvent was evaporated under reduced pressure. The obtained red oil was suspended in diethyl ether/water. Yellow oil separated between the two phases. The organic phase was pipetted off and the aqueous phase with the oil is washed two times with diethyl ether in this way. To the aqueous phase dichloromethane and a small amount of acetonitrile were added until the oil was dissolved. The organic phase was washed twice with water and then dried over MgSO₄ and filtered. The volume of the solution was decreased under reduced pressure. On addition of diethyl ether, the product precipitated which was filtered off, washed with diethyl ether and dried in vacuo to obtain bistriflate **24** as light yellow solid (234 mg, 78 %).

C₂₈H₂₆F₆N₆O₆S₃ (M = 752.73 g/mol)

¹H NMR (300.130 MHz, d₃-acetonitrile): δ = 2.09 (s, 6 H, CH₃), 5.71 (s, 2 H, N_{TriSH}CH₂), 5.73 (s, 2 H, N_{TriXyl}CH₂), 7.32 (d, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2 H, H_{Xyl-3}, H_{Xyl-5}), 7.45-7.51 (m, 2 H, H_{Xyl-4}, H-4), 7.52-7.57 (m, 2 H, H_{mXyl-5}, H-5), 7.59-7.63 (m, 3 H, H_{mXyl-4}, H_{mXyl-6}, H-3), 7.69-7.73 (m, 1 H, H-6), 7.74 (br. s, 1 H, H_{mXyl-2}), 8.80 (s, 1 H, N₂CHN₄-Tri_{Xyl}), 8.89 (s, 1 H, N₂CHN₄-Tri_{SH}), 9.71 (s, 1 H, N₁CHN₄-Tri_{Xyl}), 9.79 (s, 1 H, N₁CHN₄-Tri_{SH}).

¹³C{¹H} NMR (75.468 MHz, d₃-acetonitrile): δ = 17.9 (CH₃), 56.9 (N_{TriSH}CH₂), 57.0 (N_{TriXyl}CH₂), 122.0 (C_{OTrf}, ¹J_{CF} = 321 Hz), 128.6 (C-5), 129.1 (C-4), 129.7 (C-1), 130.3 (C_{Xyl-3}, C_{Xyl-5}), 131.2 (C_{mXyl-5}), 131.6 (C_{mXyl-4}, C_{mXyl-6}), 131.7 (C_{mXyl-2}), 131.8 (C-2), 132.8 (C_{Xyl-4}), 133.2 (C-3), 134.0 (C_{Xyl-1}), 134.1 (C_{mXyl-1}, C_{mXyl-3}), 134.4 (C-6), 136.1 (C_{Xyl-2}, C_{Xyl-6}), 143.7 (N₁CHN₄-Tri_{SH}), 143.8 (N₁CHN₄-Tri_{Xyl}), 146.0 (N₂CHN₄-Tri_{SH}), 146.3 (N₂CHN₄-Tri_{Xyl}).

MS (ESI+) m/z (%): 453.19 (100) $[M-H-2OTf]^+$, 603.15 (15) $[M-OTf]^+$.

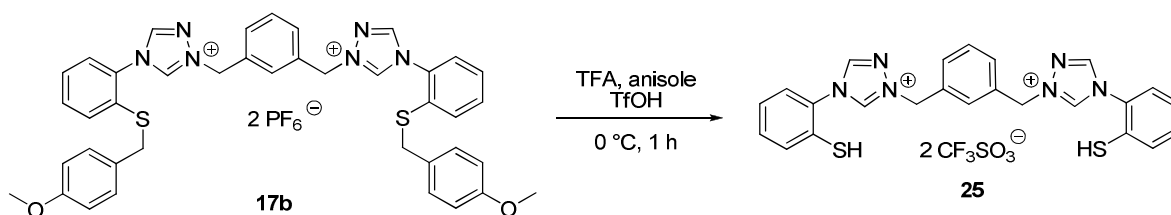
HRMS (ESI+): m/z calcd for $[C_{26}H_{25}N_6S]^+$ 453.1856; found 453.1857; m/z calcd for $[C_{27}H_{26}F_3N_6O_3S_2]^+$ 603.1454; found 603.1459.

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3430 (br), 3113 (w), 3055 (w), 1593 (w), 1564 (m), 1479 (w), 1453 (w), 1259 (s), 1226 (m), 1166 (m), 1106 (w), 1031 (s), 1004 (w), 846 (m), 761 (w), 738 (w), 638 (s), 574 (w), 558 (w), 517 (w).

Anal. Calcd for $C_{28}H_{26}F_6N_6O_6S_3$: C, 44.68; H, 3.48; N 11.16. Found: C, 44.41; H, 3.66; N, 11.15.

mp = 160 °C.

1,1'-[1,3-Phenylenedi(methylene)]bis[4-(2-thiophenyl)-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium] Bistriflate (25**)**



1,1'-[1,3-Phenylenedi(methylene)]bis[4-[2-(4-methoxybenzylthio)phenyl]-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium] bishexafluorophosphate (**17b**) (0.300 mmol, 297 mg) was dissolved at 0 °C under an argon atmosphere in trifluoroacetic acid (15.0 mmol, 1.17 mL). Anisole (1.5 mmol, 0.17 mL) and at last trifluoromethanesulfonic acid (1.5 mmol, 0.13 mL) were added. The mixture was stirred for 1 h at 0 °C before the solvent was removed under reduced pressure. The obtained red oil was suspended in diethyl ether/water. Yellow oil separated between the two phases. The organic phase was pipetted off and the aqueous phase with the oil is washed twice with diethyl ether in this way. To the aqueous phase dichloromethane and a small amount of acetonitrile were added until the oil was dissolved. The organic phase was washed twice with water and then dried over $MgSO_4$ and filtered. The volume of the solution was decreased under reduced pressure. On addition of diethyl ether, the product precipitated which was filtered off, washed with diethyl ether and dried in vacuo to obtain bistriflate **25** as light yellow solid (193 mg, 85 %).

$C_{26}H_{22}F_6N_6O_6S_4$ ($M = 756.74$ g/mol)

1H NMR (300.130 MHz, d_3 -acetonitrile): $\delta = 5.72$ (s, 4 H, NCH₂), 7.43-7.49 (m, 2 H, H-4), 7.53-7.58 (m, 4 H, H-5, H-3), 7.61-7.67 (m, 3 H, H_{mXyl}-5, H_{mXyl}-4, H_{mXyl}-6) 7.68-7.71 (m, 2 H, H-6), 7.76-7.78 (m, 1 H, H_{mXyl}-2), 8.90 (s, 2 H, N2CHN4), 9.88 (s, 2 H, N1CHN4).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (75.468 MHz, d_3 -acetonitrile): $\delta = 56.8$ (NCH₂), 122.0 (C_{OTf}, $^1J_{CF} = 320$ Hz), 128.6 (C-5), 129.0 (C-4), 129.9 (C-1), 131.1 (C_{mXyl}-5), 131.6 (C_{mXyl}-2), 131.7 (C_{mXyl}-4, C_{mXyl}-6), 131.9 (C-2), 133.1 (C-3), 134.0 (C_{mXyl}-1, C_{mXyl}-3), 134.5 (C-6), 143.9 (N1CHN4), 145.9 (N2CHN4).

MS (ESI⁺): m/z (%) = 228.06 (8) [M-2H-2OTf]²⁺, 455.11 (100) [M-3H-2OTf]⁺, 457.13 (67) [M-H-2OTf]⁺, 605.07 (96) [M-2H-OTf]⁺, 607.09 (37) [M-OTf]⁺.

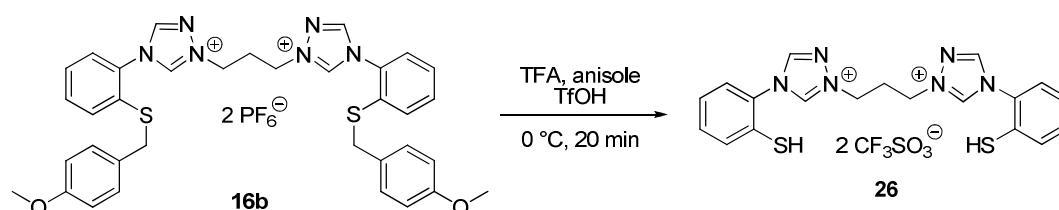
HRMS (ESI⁺): m/z calculated for [C₂₄H₂₀N₆S₂]²⁺: 228.0596. Found 228.0592; m/z calculated for [C₂₅H₂₂F₃N₆O₃S₃]⁺: 607.0862. Found 607.0872.

IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3445 (br), 3114 (w), 1636 (w), 1560 (m), 1508 (w), 1480 (w), 1442 (w), 1259 (s), 1226 (m), 1163 (m), 1103 (w), 1031 (s), 1003 (w), 868 (s), 846 (s), 761 (m), 668 (w), 638 (m), 559 (m), 518 (w).

Anal. Calcd for C₂₆H₂₂F₆N₆O₆S₄: C, 41.27; H, 2.93; N, 11.11. Found: C, 40.97; H, 3.20; N, 11.15.

mp = 145 °C.

Bis-1,3-[[4-(2-thiophenyl)]-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium-1-yl]propyl]-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium Bistriflate (**26**)



Bis-1,3-[4-[2-(4-methoxybenzylthio)phenyl]]-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium-1-yl]propyl]-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium bis(hexafluorophosphate) (**16b**) (0.153 mmol, 142 mg) was dissolved at 0 °C under an argon atmosphere in trifluoroacetic acid (7.7 mmol, 0.59 mL). Anisole (0.8 mmol, 0.08 mL) and at last trifluoromethanesulfonic acid (0.8 mmol, 0.07 mL) were added. The mixture was stirred

for 20 min at 0 °C before the solvent was removed under reduced pressure. The obtained red oil was suspended in diethyl ether/water. Brown oil separated between the two phases. The organic phase was pipetted off and the aqueous phase with the oil is washed twice with diethyl ether in this way. Then the oil was washed twice with water. The oil was dissolved in acetonitrile, dried over MgSO₄ and filtered. The solvent was removed under reduced pressure and the obtained brown oil dried in vacuo to obtain bistriflate **26** as brown solid (86 mg, 81 %).

C₂₁H₂₀F₆N₆O₆S₄ (M = 694.67 g/mol)

¹H NMR (300.130 MHz, d₃-acetonitrile): δ = 2.80 (quin, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2 H, CH₂), 4.73 (t, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 4 H, NCH₂), 7.47 (dt, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 2 H, H-4), 7.53-7.60 (m, 4 H, H-5, H-3), 7.71 (dd, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.4 Hz, 2 H, H-6), 8.96 (s, 2 H, N₂CHN₄), 9.89 (s, 2 H, N₁CHN₄).

¹³C{¹H} NMR (75.468 MHz, d₃-acetonitrile): δ = 28.2 (CH₂), 50.6 (NCH₂), 121.9 (C_{OTf}, ¹J_{CF} = 320 Hz), 128.6 (C-3), 128.9 (C-4), 130.1 (C-1), 131.8 (C-2), 133.1 (C-5), 134.4 (C-6), 144.1 (N₁CHN₄), 145.9 (N₂CHN₄).

MS (ESI+): m/z (%) = 198.06 (13) [M-2OTf]²⁺, 395.11 (16) [M-H-2OTf]⁺, 545.07 (100) [M-OTf]⁺.

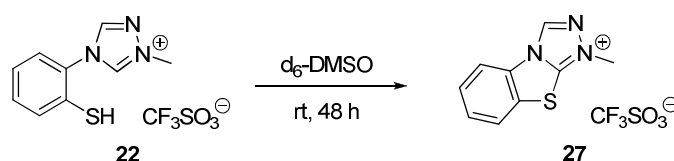
HRMS (ESI+): m/z calculated for [C₁₉H₂₀N₆S₂]²⁺: 198.0590. Found 198.0590; m/z calculated for [C₂₀H₂₀F₃N₆O₃S₃]⁺: 545.0706. Found 545.0705.

IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3445 (br), 3120 (br), 2529 (w), 1567 (m), 1512 (w), 1481 (m), 1446 (w), 1257 (s), 1161 (m), 1102 (m), 1030 (s), 990 (w), 844 (s), 759 (m), 712 (w), 638 (s), 573 (w), 558 (m), 517 (w), 454 (w).

mp = 187 °C.

5.12. Oxidation thiofunktionalisierter Triazoliumsalze zu Benzothiazolen

1-Methyl-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium[2,1-*b*]benzothiazole Triflate (**27**)



Under an argon atmosphere, 4-(2-thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium triflate (**22**) (0.05 mmol, 17 mg) was dissolved in d_6 -DMSO (0.5 mL) and stirred at room temperature. After 48 h the conversion to benzothiazole **27** was completed.

$C_{10}H_8F_3N_3O_3S_2$ (M = 339.31 g/mol)

1H NMR (300.080 MHz, d_6 -DMSO): δ = 4.24 (s, 3 H, NCH₃), 7.75 (t, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, 1 H, H-4), 7.83 (t, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 1 H, H-5), 8.37 (d, $^3J_{HH}$ = 8.2 Hz, 2 H, H-6, H-3), 10.14 (s, 1 H, N2CHN4).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (75.455 MHz, d_6 -DMSO): δ = 38.6 (NCH₃), 116.0 (C-6), 120.7 (C_{OTf}, $^1J_{CF}$ = 322 Hz), 126.4 (C-3), 128.5 (C-5), 128.7 (C-4), 128.9 (C-1), 131.9 (C-2), 136.8 (N2CHN4), 154.6 (N1CN4).

MS (ESI⁺): m/z (%) = 190.04 (29) [M-OTf]⁺, 529.04 (15) [2M-OTf]⁺, 868.03 (100) [3M-OTf]⁺, 1207.03 (10) [4M-OTf]⁺.

HRMS (ESI⁺): m/z calculated for [C₉H₈N₃S]⁺: 190.0433. Found 190.0434.

1,1'-[1,3-Phenylenedi(methylene)]-(1,2,4-triazol-1-ium[2,1-*b*]benzothiazole)-[4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium] Bistriflate (**28**)



Under an argon atmosphere, 1,1'-[1,3-phenylenedi(methylene)]-[4-(2-thiophenyl)-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium]-[4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium] bistriflate (**24**) (0.05 mmol,

38 mg) was dissolved in d_6 -DMSO (0.5 mL) and stirred at room temperature. After 48 h the conversion to benzothiazole **28** was completed.

$C_{28}H_{24}F_6N_6O_6S_3$ ($M = 750.71$ g/mol)

1H NMR (300.080 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 2.08$ (s, 6 H, CH_3), 5.79 (s, 2 H, $N_{TriXyl}CH_2$), 5.90 (s, 2 H, $N_{TriS}CH_2$), 7.37 (d, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, 2 H, H_{Xyl-3} , H_{Xyl-5}), 7.48-7.53 (m, 1 H, H_{Xyl-4}), 7.64 (br. s, 3 H, H_{mXyl-4} , H_{mXyl-5} , H_{mXyl-6}), 7.71-7.76 (m, 2 H, H_{mXyl-2} , H-4), 7.81-7.87 (m, 1 H, H-5), 8.27 (d, $^3J_{HH} = 8.3$ Hz, 1 H, H-3), 8.40 (d, $^3J_{HH} = 8.1$ Hz, 1 H, H-6), 9.56 (s, 1 H, N_2CHN_4 -Tri $_{Xyl}$), 10.25 (s, 1 H, N_2CHN_4 -Tri $_S$), 10.60 (s, 1 H, N_1CHN_4 -Tri $_{Xyl}$).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (75.455 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 17.2$ (CH_3), 54.8 ($N_{TriS}CH_2$), 55.1 ($N_{TriXyl}CH_2$), 115.9 (C-6), 120.7 (C_{OTf} , $^1J_{CF} = 323$ Hz), 126.2 (C-3), 128.6 (C-1, C-5), 128.8 (C-4), 129.1 (C_{Xyl-3} , C_{Xyl-5}), 129.9 (C_{Xyl-1}), 130.1 (C_{mXyl-5}), 130.2 (C_{mXyl-2}), 130.5 (C_{mXyl-4} , C_{mXyl-6}), 131.3 (C_{Xyl-4}), 131.7 (C-2), 132.5 (C_{mXyl-1}), 133.8 (C_{mXyl-3}), 134.8 (C_{Xyl-2} , C_{Xyl-6}), 137.3 (N_2CHN_4 -Tri $_S$), 143.8 (N_1CHN_4 -Tri $_{Xyl}$), 145.7 (N_2CHN_4 -Tri $_{Xyl}$), 154.3 (N_1CN_4 -Tri $_S$).

MS (ESI+) m/z (%): 226.09 (23) $[M-2OTf]^{2+}$, 451.17 (4) $[M-H-2OTf]^+$, 601.13 (100) $[M-OTf]^+$.

HRMS (ESI+): m/z calcd for $[C_{26}H_{24}N_6S]^{2+}$ 226.0886; found 226.0887; m/z calcd for $[C_{27}H_{24}F_3N_6O_3S_2]^+$ 601.1298; found 601.1295.

1,1'-[1,3-Phenylenedi(methylene)]bis[1,2,4-triazol-1-ium[2,1-b]benzothiazole] Bistriflate (**29**)



Under an argon atmosphere, 1,1'-[1,3-phenylenedi(methylene)]bis[4-(2-thiophenyl)-1,2,4-*H*-triazol-1-ium] bistriflate (**25**) (0.05 mmol, 38 mg) was dissolved in d_6 -DMSO (0.5 mL) and stirred at room temperature. After 24 h the conversion to benzothiazole **29** was completed.

$C_{26}H_{18}F_6N_6O_6S_4$ ($M = 752.71$ g/mol)

^1H NMR (600.244 MHz, d_6 -DMSO): δ = 5.90 (s, 4 H, NCH_2), 7.64-7.66 (m, 1 H, $\text{H}_{m\text{Xyl-5}}$), 7.70-7.74 (m, 5 H, $\text{H}_{m\text{Xyl-2}}$, $\text{H}_{m\text{Xyl-4}}$, $\text{H}_{m\text{Xyl-6}}$, H-4), 7.81-7.84 (m, 2 H, H-5), 8.25 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 2 H, H-3), 8.39 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 2 H, H-6), 10.24 (s, 2 H, N_2CHN_4).

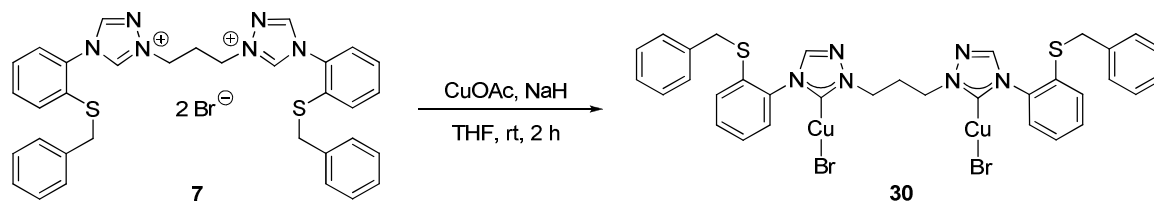
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (150.931 MHz, d_6 -DMSO): δ = 54.8 (NCH_2), 115.9 (C-6), 120.7 (C_{OTf} , $^1J_{\text{CF}} = 322$ Hz), 126.1 (C-3), 128.5 (C-1), 128.6 (C-5), 128.7 (C-4), 129.9 ($\text{C}_{m\text{Xyl-5}}$), 130.8 ($\text{C}_{m\text{Xyl-2}}$), 130.8 ($\text{C}_{m\text{Xyl-4}}$, $\text{C}_{m\text{Xyl-6}}$), 131.6 (C-2), 132.5 ($\text{C}_{m\text{Xyl-1}}$, $\text{C}_{m\text{Xyl-3}}$), 137.2 (N_2CHN_4), 154.2 (N_1CN_4).

MS (ESI+) m/z (%): 603.05 (100) $[\text{M-OTf}]^+$.

HRMS (ESI+): m/z calcd for $[\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{F}_3\text{N}_6\text{O}_3\text{S}_3]^+$ 603.0549; found 603.0546; m/z calcd for $[\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{F}_3\text{N}_6\text{O}_3\text{S}_2]^+$ 601.1298; found 601.1295.

5.13. Synthese von Dikupfer-Komplexen mit Bis(NHC-Thioether)-Liganden

Bis-1,3-[[4-(2-benzylthiophenyl)-1,2,4-4*H*-triazolylidene-1-yl]propyl]-1,2,4-4*H*-triazoly-lidenedicopper(I) Dibromide (**30**)



Bis-1,3-[[4-(2-benzylthiophenyl)-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium-1-yl]propyl]-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium di-bromide (**7**) (0.400 mmol, 295 mg), copper(I) acetate (0.880 mmol, 108 mg) and sodium hydride (0.88 mmol, 21 mg) were dissolved in dry THF (8 mL) under an argon atmosphere. After the reaction mixture was stirred at room temperature for 2 h, the brown precipitate was filtered off the resulting light green solution. On addition of diethyl ether to the solution, the complex precipitated. The precipitate was filtered off, washed with diethyl ether and dried in vacuo to obtain dicopper dibromide **30** as colorless solid (100 mg, 29 %).

$\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{Cu}_2\text{N}_6\text{S}_2$ ($M = 861.66$ g/mol)

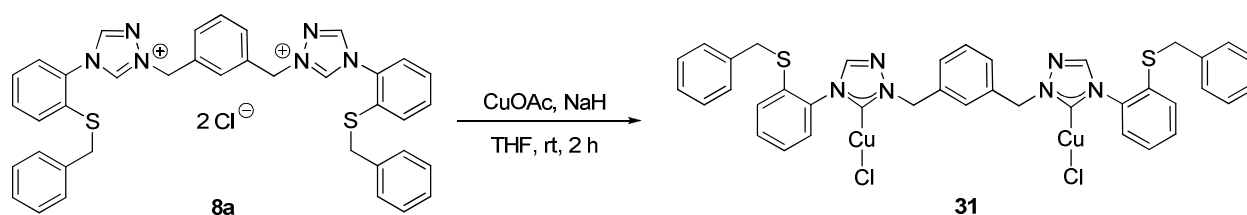
^1H NMR (300.130 MHz, d_6 -DMSO): δ = 2.45 (br. s, 2 H, CH_2), 4.07 (s, 4 H, SCH_2), 4.33 (br. s, 4 H, NCH_2), 7.17 (br. s, 10 H, H_{Bn}), 7.36-7.40 (m, 2 H, H_{Ph}), 7.44-7.51 (m, 4 H, H_{Ph}), 7.57-7.59 (m, 2 H, H_{Ph}), 8.81 (s, 2 H, N_2CHN_4).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.468 MHz, d_6 -DMSO): δ = 28.5 (CH_2), 37.9 (SCH_2), 47.9 (NCH_2), 126.6 (C_{Bn}), 127.1 (2 C_{Ph}), 127.7 (C_{Bn}), 128.1 (C_{Bn}), 129.4 (C_{Ph}), 130.7 (C_{Ph}), 131.2 (q-C), 134.7 (q-C), 135.2 (q-C), 143.2 (N_2CHN_4), 178.3 (N_1CN_4).

MS (ESI+): m/z (%) = 637.13 (100) [$\text{M}-\text{Cu}-2\text{Br}$] $^+$.

HRMS (ESI+): m/z calculated for [$\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{CuN}_6\text{S}_2$] $^+$: 637.1264. Found 637.1265.

1,1'-[1,3-Phenylenedi(methylene)]bis[4-(2-benzylthiophenyl)-1,2,4-*H*-triazolylidene]-dicopper(I) Dichloride (31**)**



1,1'-[1,3-Phenylenedi(methylene)]bis[4-(2-benzylthiophenyl)-1,2,4-*H*-triazol-1-ium] dichloride (**8a**) (0.838 mmol, 595 mg), copper(I) acetate (1.84 mmol, 226 mg) and sodium hydride (1.8 mmol, 44 mg) were dissolved in dry THF (15 mL) under an argon atmosphere. After the reaction mixture was stirred at room temperature for 2 h, the gray precipitate was filtered off the resulting light blue solution. On addition of diethyl ether to the solution, the complex started to precipitate. The precipitate was filtered off, washed with diethyl ether and dried in vacuo to obtain dicopper dichloride **31** as colorless solid (548 mg, 78 %).

$\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_6\text{S}_2$ ($M = 834.83$ g/mol)

^1H NMR (300.130 MHz, d_6 -DMSO): δ = 4.14 (s, 4 H, SCH_2), 5.47 (s, 4 H, NCH_2), 7.22 (br. s, 10 H, H_{Bn}), 7.31-7.33 (m, 3 H, $\text{H}_{m\text{Xyl}}$), 7.36-7.38 (m, 2 H, H_{Ph}), 7.47 (br. s, 1 H, $\text{H}_{m\text{Xyl}}$), 7.50-7.55 (m, 4 H, H_{Ph}), 7.61-7.64 (m, 2 H, H_{Ph}), 9.69 (s, 2 H, N_2CHN_4).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.468 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$): $\delta = 37.9$ (SCH_2), 55.5 (NCH_2), 127.3 (C_{Bn} , C_{mXyl}), 127.6 (C_{Ph}), 127.7 (C_{Ph} , C_{mXyl}), 128.4 (C_{Bn}), 128.8 (C_{Bn}), 129.1 (C_{mXyl}), 130.4 (C_{Ph}), 130.5 (C_{Ph}), 132.9 (q-C), 134.8 (q-C), 136.0 (q-C), 136.1 (q-C), 144.2 (N_2CHN_4), 178.4 (N_1CN_4).

MS (ESI+): m/z (%) = 699.14 (100) $[\text{M-Cu-2Cl}]^+$.

HRMS (ESI+): m/z calculated for $[\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{CuN}_6\text{S}_2]^+$: 699.1420. Found 699.1429.

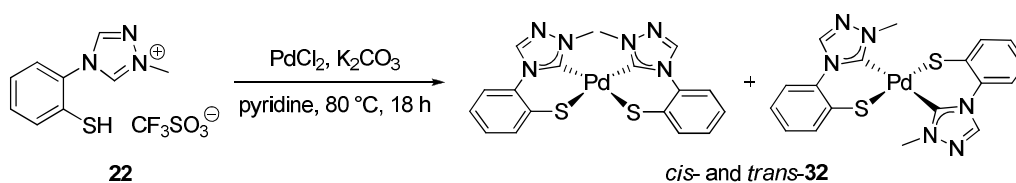
IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3442 (br), 3132 (w), 3105 (w), 3084 (w), 3060 (w), 3027 (w), 2926 (w), 1632 (w), 1613 (w), 1588 (w), 1531 (m), 1493 (m), 1479 (s), 1452 (s), 1421 (m), 1306 (w), 1241 (w), 1158 (w), 1071 (w), 985 (m), 763 (s), 723 (m), 701 (s), 665 (w).

Anal. Calcd for $\text{C}_{38}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_6\text{S}_2$: C, 54.67; H, 3.86; N, 10.07; S, 7.68. Found: C, 54.52; H, 4.11; N, 9.90; S, 7.46.

mp = 116 °C.

5.14. Synthese von Übergangsmetall-Komplexen mit (NHC-Thiolato)-Liganden

cis-/trans-Bis[4-(2-thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-4*H*-triazolylidene]palladium(II) (**32**)



Under an argon atmosphere, pyridine (3 mL) was added to 4-(2-thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium triflate (**22**) (0.400 mmol, 136 mg), palladium(II) chloride (0.20 mmol, 35 mg) and potassium carbonate (1.00 mmol, 138 mg). The mixture was heated to 80 °C over night. The mixture was diluted with dichloromethane and the red solution filtered off. The residue was washed with dichloromethane. The solvent was removed under reduced pressure and the red residue was purified by column chromatography (silica gel, dichloromethane/2-propanol 30:1). Palladium complex **32** was obtained as yellow solid which is a mixture of the two isomers in a ratio of 2:1 (93 mg, 96 %).

$C_{18}H_{16}N_6PdS_2$ ($M = 486.91$ g/mol)

1H NMR (300.130 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 3.54$ (s, 3 H, NCH_3), 4.11 (s, 3 H, NCH_3^*), 7.05-7.13 (m, 2 H, $H-4^*$, $H-5^*$), 7.14-7.17 (m, 2 H, $H-5$, $H-4$), 7.48-7.51 (m, 1 H, $H-3^*$), 7.54-7.61 (m, 2 H, $H-6^*$, $H-3$), 7.63-7.66 (m, 1 H, $H-6$), 9.31 (s, 1 H, $N_2CHN_4^*$), 9.41 (s, 1 H, N_2CHN_4). (* being the minor product)

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (75.468 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 39.7$ (NCH_3 , NCH_3^*), 122.0 (C-6), 122.0 (C-6 *), 123.0 (C-5), 123.8 (C-5 *), 127.4 (C-4), 127.5 (C-4 *), 131.9 (C-3 *), 132.0 (C-3), 135.8 (C-1), 136.7 (C-1 *), 136.9 (C-2 *), 138.3 (C-2), 141.7 ($N_2CHN_4^*$), 142.4 (N_2CHN_4), 169.6 (N_1CN_4), 171.8 ($N_1CN_4^*$). (* being the minor product)

MS (ESI $^+$): m/z (%) = 489.00 (100) $[M+H]^+$, 510.98 (38) $[M+Na]^+$, 526.96 (62) $[M+K]^+$, 548.07 (40).

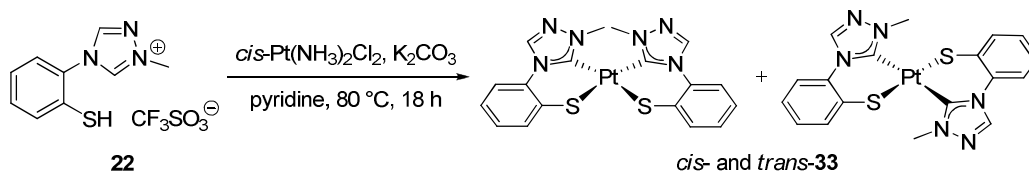
HRMS (ESI $^+$): m/z calculated for $[C_{18}H_{17}N_6PdS_2]^+$: 486.9991/488.9995. Found 486.9988/488.9998.

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3424 (br), 2992 (w), 2922 (w), 2315 (w), 2285 (w), 1943 (s), 1849 (s), 1627 (w), 1463 (w), 1414 (w), 1228 (w), 1030 (w), 798 (w), 634 (w), 606 (w), 576 (w), 561 (w), 512 (w), 470 (w).

Anal. Calcd for $C_{18}H_{16}N_6PdS_2$: C, 44.40; H, 3.31; N, 17.26; S, 13.17. Found: C, 44.60; H, 3.45; N, 17.00; S, 13.20.

mp = 300 °C (decomposition).

cis-/*trans*-Bis[4-(2-thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-4*H*-triazolylidene]platinum(II) (**33**)



Under an argon atmosphere, pyridine (1.5 mL) was added to 4-(2-thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium triflate (**22**) (0.20 mmol, 68 mg), *cis*-diamminedichloroplatinum(II) (0.10 mmol, 30 mg) and potassium carbonate (0.50 mmol, 69 mg). The mixture was heated to 80 °C over night. The mixture was diluted with dichloromethane and the yellow solution filtered off.

The residue was washed with dichloromethane. The solvent was removed under reduced pressure and the yellow residue was purified by column chromatography (silica gel, dichloromethane/2-propanol 30:1). Platinum complex **33** was obtained as light yellow solid which is a mixture of the two isomers in a ratio of 2:1 (54 mg, 94 %).

$C_{18}H_{16}N_6PtS_2$ (M = 575.57 g/mol)

1H NMR (300.510 MHz, d_6 -DMSO): δ = 3.46 (s, 3 H, NCH_3), 4.05 (s, 3 H, NCH_3^*), 7.04-7.12 (m, 2 H, H-4^{*}, H-5^{*}), 7.15-7.18 (m, 2 H, H-4, H-5), 7.44-7.47 (m, 1 H, H-3^{*}), 7.53-7.60 (m, 2 H, H-6^{*}, H-3), 7.63-7.66 (m, 1 H, H-6), 9.31 (s, 1 H, $N_2CHN_4^*$), 9.36 (s, 1 H, N_2CHN_4). (* being the minor product)

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (125.758 MHz, d_6 -DMSO): δ = 39.3 (NCH_3 , NCH_3^*), 121.8 (C-6), 121.9 (C-6^{*}), 123.4 (C-5), 124.0 (C-5^{*}), 127.3 (C-4), 127.4 (C-4^{*}), 131.5 (C-3^{*}), 131.7 (C-3), 135.4 (C-2^{*}), 135.7 (C-1), 136.4 (C-1^{*}), 136.8 (C-2), 141.3 ($N_2CHN_4^*$), 141.8 (N_2CHN_4), 160.7 (N_1CN_4), 167.5 ($N_1CN_4^*$). (* being the minor product)

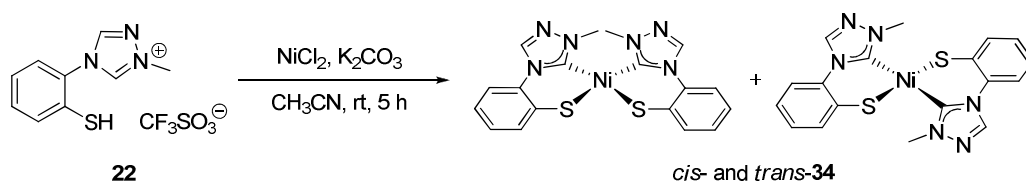
MS (ESI⁺): m/z (%) = 576.06 (19) $[M+H]^+$, 598.04 (100) $[M+Na]^+$, 614.02 (45) $[M+K]^+$, 635.13 (33).

HRMS (ESI⁺): m/z calculated for $[C_{18}H_{17}N_6PtS_2]^+$: 576.0599. Found 576.0601.

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3440 (br), 3122 (w), 3052 (w), 2965 (w), 1628 (w), 1585 (w), 1536 (m), 1477 (s), 1440 (m), 1395 (w), 1322 (m), 1273 (w), 1234 (m), 1213 (m), 1141 (w), 1098 (w), 1069 (w), 1037 (w), 982 (w), 968 (w), 949 (w), 847 (w), 754 (m), 723 (w), 702 (m), 683 (w), 647 (w), 559 (w), 520 (w), 461 (w), 433 (w).

Anal. Calcd for $C_{18}H_{16}N_6PtS_2$: C, 37.56; H, 2.80; N, 14.60; S, 11.14. Found: C, 37.42; H, 2.89; N, 14.52; S, 10.99.

mp > 300 °C.

***cis-/trans*-Bis[4-(2-thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-*H*-triazolylidene]nickel(II) (**34**)**

Under an argon atmosphere, dry acetonitrile (2 mL) was added to 4-(2-thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-*H*-triazol-1-ium triflate (**22**) (0.300 mmol, 120 mg), nickel(II) chloride (0.150 mmol, 19.4 mg) and potassium carbonate (0.750 mmol, 104 mg). After stirring the mixture at room temperature for 5 h, the solvent was removed under reduced pressure. The residue was washed two times with water, then was washed once with ethanol and dried in vacuo. The solid was dissolved in a small amount of dimethyl sulfoxide (1 mL). On addition of ethanol, nickel complex **34** crystallized as a mixture of the two isomers (ratio 8:1) in form of fine yellow needles which were filtered off, washed with ethanol and dried in vacuo (47 mg, 71 %).

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{NiS}_2$ ($M = 439.18$ g/mol)

^1H NMR (300.190 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 3.41$ (s, 3 H, NCH_3), 4.21 (s, 3 H, NCH_3^*), 7.01-7.07 (m, 1 H, H-4^*), 7.09-7.20 (m, 3 H, H-5^* , H-4 , H-5), 7.41-7.44 (m, 1 H, H-3^*), 7.58-7.61 (m, 2 H, H-6^* , H-3), 7.69-7.72 (m, 1 H, H-6), 9.24 (s, 1 H, N_2CHN_4^*), 9.37 (s, 1 H, N_2CHN_4). (* being the minor product)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.483 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 39.3$ (NCH_3), 39.9 (NCH_3^*), 120.5 (C-6), 120.6 (C-6 *), 122.8 (C-5), 123.3 (C-5 *), 127.0 (C-4, C-4 *), 130.9 (C-3, C-3 *), 134.5 (C-1), 135.3 (C-1 *), 135.7 (C-2 *), 137.5 (C-2), 141.1 (N_2CHN_4^*), 141.7 (N_2CHN_4), 170.7 (N_1CN_4), 170.8 (N_1CN_4^*). (* being the minor product)

MS (ESI $^+$): m/z (%) = 439.03 (81) [$\text{M}+\text{H}$] $^+$, 461.01 (27) [$\text{M}+\text{Na}$] $^+$, 476.99 (16) [$\text{M}+\text{K}$] $^+$, 498.10 (100).

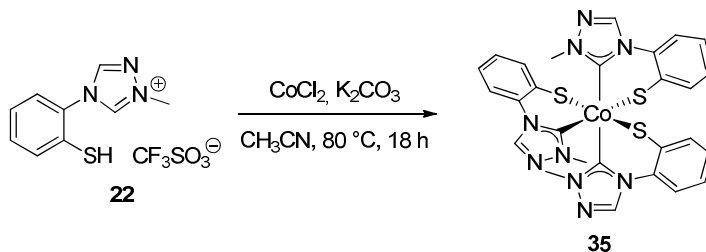
HRMS (ESI $^+$): m/z calculated for [$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_6\text{NiS}_2$] $^+$: 439.0304. Found 439.0308.

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3447 (br), 1635 (w), 1534 (m), 1447 (s), 1456 (m), 1392 (w), 1320 (m), 1275 (w), 1233 (m), 1214 (m), 1142 (w), 1113 (w), 1068 (w), 981 (w), 755 (m), 722 (w), 702 (m), 678 (w), 647 (m), 557 (w), 458 (w).

Anal. Calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{NiS}_2$: C, 49.23; H, 3.67; N, 19.14. Found: C, 48.98; H, 3.86; N, 18.84.

mp = 282 °C (decomposition).

***mer*-Tris[4-(2-thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-*H*-triazolylidene]cobalt(III) (**35**)**



Under an argon atmosphere, dry acetonitrile (4 mL) was added to 4-(2-thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-*H*-triazol-1-ium triflate (**22**) (0.400 mmol, 137 mg), cobalt(II) chloride (0.100 mmol, 13.0 mg) and potassium carbonate (1.00 mmol, 138 mg). After stirring the mixture at 80 °C overnight, the red solution was filtered off. The residue was washed with hot acetonitrile to solve the entire product. The solvent was removed under reduced pressure and the obtained red solid was purified by column chromatography (silica gel, dichloromethane/2-propanol 30:1). Cobalt complex **35** was recrystallized from acetonitrile to give dark red crystals (43 mg, 68 %).

$\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{CoN}_9\text{S}_3$ (M = 629.67 g/mol)

^1H NMR (300.080 MHz, d_6 -DMSO): δ = 3.59 (s, 3 H, NCH₃-a), 3.73 (s, 3 H, NCH₃-b), 4.36 (s, 3 H, NCH₃-c), 6.85 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 1 H, H-4c), 6.88-6.93 (m, 1 H, H-5c), 6.93-7.04 (m, 4 H, H-4b, H-5a, H-4a, H-6c), 7.08-7.14 (m, 2 H, H-5b, H-6a), 7.26 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 1 H, H-3c), 7.50 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 1 H, H-3b), 7.55-7.58 (m, 1 H, H-6b), 7.59-7.62 (m, 1 H, H-3a), 8.67 (s, 1 H, N2CHN4-c), 8.83 (s, 1 H, N2CHN4-a), 9.35 (s, 1 H, N2CHN4-b).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.455 MHz, d_6 -DMSO): δ = 38.0 (NCH₃-a), 40.1 (NCH₃-b), 40.3 (NCH₃-c), 119.0 (C-6c), 119.9 (C-6a), 120.7 (C-6b), 123.1 (C-5b), 123.4 (C-5c), 123.5 (C-5a), 125.7 (C-4b), 126.1 (C-4c), 126.6 (C-4a), 131.6 (C-3c), 131.8 (C-3a), 133.7 (C-3b), 136.0 (C-1a), 137.2 (C-1c), 138.3 (C-1b), 140.7 (C-2b), 140.8 (N2CHN4-c), 141.3 (C-2c), 141.8 (N2CHN4-a), 141.9 (C-2a), 142.7 (N2CHN4-b), 177.2 (N1CN4-c), 179.8 (N1CN4-a/b).

MS (ESI⁺): m/z (%) = 630.07 (100) [M+H]⁺, 652.05 (80) [M+Na]⁺, 668.03 (74) [M+K]⁺.

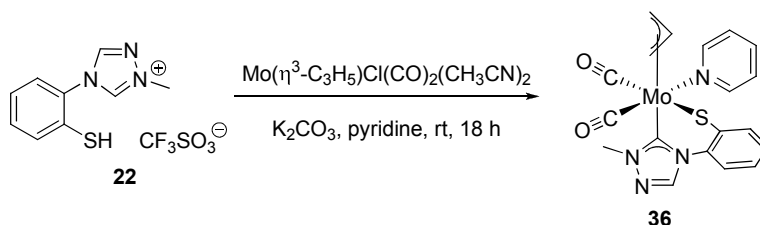
HRMS (ESI+): m/z calculated for $[C_{27}H_{25}CoN_9S_3]^+$: 630.0722. Found 630.0722.

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3432 (br), 3127 (w), 3056 (w), 2948 (w), 1583 (w), 1544 (m), 1474 (s), 1437 (w), 1389 (w), 1311 (m), 1274 (m), 1232 (m), 1205 (m), 1159 (w), 1133 (w), 1111 (w), 1086 (w), 1068 (m), 1035 (w), 979 (m), 958 (w), 837 (w), 753 (m), 724 (w), 705 (w), 686 (m), 649 (w), 559 (w), 467 (w), 448 (w).

Anal. Calcd for $C_{27}H_{24}CoN_9S_3$: C, 51.50; H, 3.84; N, 20.02. Found: C, 51.33; H, 3.97; N, 20.33.

mp = 265 °C.

η^3 -Allyldicarbonylpyridine-4-(2-thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-*H*-triazolylidenemolybdenum(II) (**36**)



Under an argon atmosphere, pyridine (6 mL) was added to 4-(2-thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-*H*-triazol-1-ium triflate (**22**) (1.10 mmol, 375 mg), η^3 -allyldicarbonylbis(acetonitrile)chloromolybdenum(II) (1.00 mmol, 311 mg) and potassium carbonate (5.00 mmol, 691 mg). The mixture was stirred at room temperature over night. The orange solution was filtered off and the residue was washed twice with pyridine. Water was added to the solution and the precipitated product filtered off. The precipitate was washed three times with water and dried in vacuo to obtain molybdenum complex **36** as orange solid (400 mg, 87 %).

$C_{19}H_{18}MoN_4O_2S$ (M = 462.38 g/mol)

1H NMR (500.130 MHz, d_5 -pyridine): δ = 1.54 (d, J_{HH} = 9.5 Hz, 1 H, $H_{allyl-1}$), 2.28 (d, J_{HH} = 10.0 Hz, 1 H, $H_{allyl-3}$), 2.63 (br. s, 1 H, $H_{allyl-1}$), 3.97 (br. s, 1 H, $H_{allyl-3}$), 4.18-4.24 (m, 1 H, $H_{allyl-2}$), 4.86 (s, 3 H, NCH₃), 6.60-6.61 (m, 2 H, H-3, H-6), 6.89-6.92 (m, 1 H, H-4), 7.85-7.87 (m, 1 H, H-5), 8.74 (s, 1 H, N₂CHN₄).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (125.758 MHz, d_5 -pyridine): δ = 42.1 (NCH₃), 57.7 (C_{allyl}-1), 69.3 (C_{allyl}-3), 78.7 (C_{allyl}-2), 121.6 (C-6), 122.4 (C-3), 126.4 (C-4), 135.1 (C-5), 136.7 (C-1), 141.9 (N₂CHN₄), 145.0 (C-2), 187.2 (N₁CN₄), 226.4 (CO), 229.3 (CO).

MS (EI⁺): m/z (%) = 25.97 (3) [C₂H₂]⁺, 27.96 (18) [CO]⁺, 52.00 (44) [C₄H₄]⁺, 79.02 (100) [C₅H₅N]⁺, 328.96 (6) [C₁₂H₁₃MoN₃S]⁺.

HRMS (EI⁺): m/z calculated for [C₁₂H₁₃MoN₃S]⁺: 328.9884. Found 328.9920.

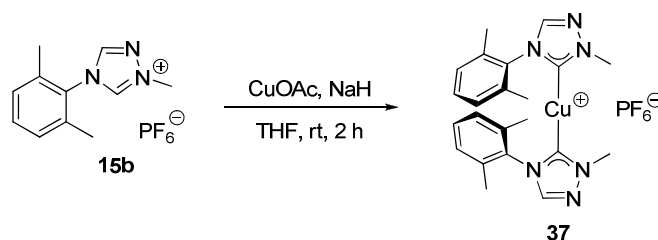
IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3440 (br), 1919 (s), 1826 (s), 1635 (w), 1600 (w), 1539 (w), 1474 (w), 1442 (w), 1309 (w), 1272 (w), 1233 (w), 1207 (w), 1114 (w), 1069 (w), 1041 (w), 981 (w), 755 (w), 702 (w), 505 (w), 438 (w).

Anal. Calcd for C₁₉H₁₈MoN₄O₂S: C, 49.35; H, 3.92; N, 12.12; S, 6.93. Found: C, 49.57; H, 4.15; N, 12.10; S, 7.05.

mp = 230 °C (decomposition).

5.15. Synthese eines Bis(NHC)kupfer-Komplexes

Bis[4-(2,6-dimethylphenyl)-1-methyl-1,2,4-4*H*-triazolylidene]copper(I) Hexafluorophosphate (**37**)



4-(2,6-Dimethylphenyl)-1-methyl-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium hexafluorophosphate (**15b**) (0.63 mmol, 210 mg), copper(I) acetate (0.30 mmol, 37 mg) and sodium hydride (0.63 mmol, 15 mg) were dissolved under an argon atmosphere in dry THF (2 mL). After stirring for 2 h at room temperature, the light yellow solution was filtered off the gray precipitate. The residue was washed with dry THF. On addition of dry diethyl ether to the solution, the product precipitated which was filtered off, washed with dry diethyl ether and dried in vacuo to obtain copper complex **37** as colorless solid (156 mg, 89 %).

$C_{22}H_{26}CuF_6N_6P$ ($M = 582.99$ g/mol)

1H NMR (300.130 MHz, d_6 -acetone): $\delta = 1.90$ (s, 6 H, CH_3), 4.08 (s, 3 H, NCH_3), 7.26 (d, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, 2 H, H-3, H-5), 7.40-7.45 (m, 1 H, H-4), 8.64 (s, 1 H, N_2CHN_4).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (75.468 MHz, d_6 -acetone): $\delta = 17.9$ (CH_3), 40.6 (NCH_3), 129.8 (C-3, C-5), 131.1 (C-4), 135.1 (C-1), 136.0 (C-2, C-6), 144.5 (N_2CHN_4), 178.8 (N_1CN_4).

$^{31}P\{^1H\}$ NMR (121.645 MHz d_6 -acetone): -143.0 (sept, $^1J_{PF} = 708$ Hz, PF_6).

MS (ESI+): m/z (%) = 281.9 (13) $[M-C_{11}H_{13}N_3-PF_6+MeOH]^+$, 437.2 (100) $[M-PF_6]^+$.

HRMS (ESI+): m/z calculated for $[C_{22}H_{26}CuN_6]^+$: 437.1510. Found 437.1510.

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3441 (br), 3146 (w), 2950 (w), 1623 (w), 1532 (w), 1482 (w), 1446 (w), 1400 (w), 1365 (w), 1311 (w), 1210 (w), 984 (w), 968 (w), 843 (s), 779 (w), 740 (w), 707 (w), 656 (w), 558 (m), 438 (w).

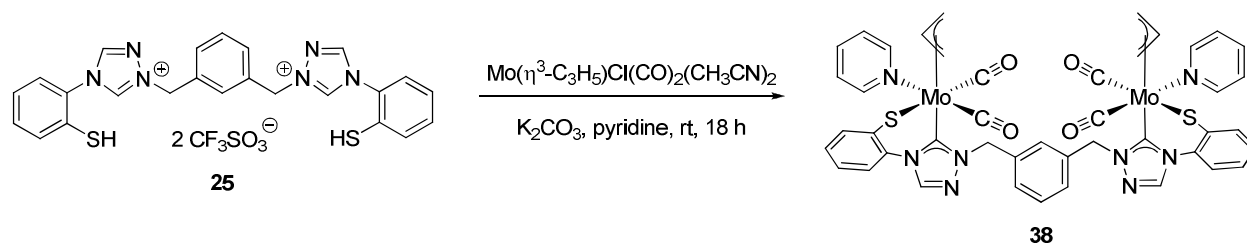
Anal. Calcd for $C_{22}H_{26}CuF_6N_6P$: C, 45.32; H, 4.50; N, 14.42. Found: C, 45.21; H, 4.62; N, 14.13.

mp = 216 °C (decomposition).

5.16. Synthese von Übergangsmetall-Komplexen mit thiofunktionalisierten Bis(NHC)-Liganden

1,1'-[1,3-Phenylenedi(methylene)]bis[4-(2-thiophenyl)-1,2,4-*4H*-triazolylidene]-bis[η^3 -allyl-dicarbonylpyridinemolybdenum(II)] (**38**)

Under an argon atmosphere, dry pyridine (2 mL) was added to 1,1'-[1,3-phenylenedi(methylene)]bis[4-(2-thiophenyl)-1,2,4-*4H*-triazol-1-ium] bistriflate (**25**) (0.225 mmol, 170 mg), η^3 -allyldicarbonylbis(acetonitrile)chloromolybdenum(II) (0.472 mmol, 147 mg) and potassium carbonate (1.12 mmol, 155 mg). The mixture was stirred at room temperature over night. Then the orange solution was filtered off and the residue washed with pyridine. The solvent was removed under reduced pressure and the obtained solid was washed with water. After drying in vacuo, the dimolybdenum complex **38** was obtained as orange solid (207 mg, 92 %).



$\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{Mo}_2\text{N}_8\text{O}_4\text{S}_2$ ($M = 998.83 \text{ g/mol}$)

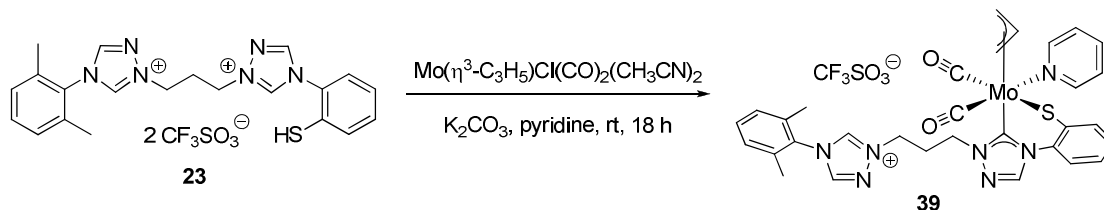
^1H NMR (400.180 MHz, d_5 -pyridine): $\delta = 1.54\text{-}1.58$ (m, 2 H, $\text{H}_{\text{allyl-1}}$), 2.22-2.26 (m, 2 H, $\text{H}_{\text{allyl-3}}$), 2.69 (br. s, 2 H, $\text{H}_{\text{allyl-1}}$), 3.99 (br. s, 2 H, $\text{H}_{\text{allyl-3}}$), 4.21-4.29 (m, 2 H, $\text{H}_{\text{allyl-2}}$), 6.61-6.71 (m, 6 H, NCH_2 , H_{Ar}), 6.88-6.98 (m, 4 H, NCH_2 , H_{Ar}), 7.46-7.51 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.67-7.71 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.87-7.89 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.98-8.01 (m, 1 H, H_{Ar}), 8.80 (s, 1 H, N_2CHN_4), 8.82 (s, 1 H, N_2CHN_4).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (100.625 MHz, d_5 -pyridine): $\delta = 58.0$ (NCH_2), 59.2 ($\text{C}_{\text{allyl-1}}$), 59.3 ($\text{C}_{\text{allyl-1}}$), 69.5 ($\text{C}_{\text{allyl-3}}$), 69.6 ($\text{C}_{\text{allyl-3}}$), 79.1 ($\text{C}_{\text{allyl-2}}$), 79.2 ($\text{C}_{\text{allyl-2}}$), 122.4 (C_{Ar}), 123.1 (C_{Ar}), 127.2 (C_{Ar}), 129.0 (C_{Ar}), 129.9 (C_{Ar}), 135.4 (C_{Ar}), 137.4 (C_{Ar}), 138.0 (C_{Ar}), 138.0 (C_{Ar}), 143.8 (N_2CHN_4), 143.9 (N_2CHN_4), 145.5 (C_{Ar}), 145.5 (C_{Ar}), 189.0 (N_1CN_4), 226.4 (CO), 226.5 (CO), 229.5 (CO).

MS (FAB⁺): m/z (%) = 649.1 (8) [$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{Mo}_2\text{N}_6\text{S}_2$]⁺.

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3428 (br), 3060 (w), 1922 (s), 1828 (s), 1601 (w), 1544 (w), 1473 (m), 1443 (m), 1259 (w), 1158 (w), 1070 (w), 1031 (w), 980 (w), 845 (m), 755 (m), 704 (m), 638 (w), 558 (w), 506 (w).

mp > 250 °C (decomposition).

η^3 -Allyldicarbonylpyridine-4-[2-(thiophenyl)]-1-[3-[4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-4H-triazol-1-ium-1-yl]propyl]-1,2,4-4H-triazolylidenemolybdenum(II) Triflate (39)

Under an argon atmosphere, pyridine (1 mL) was added to 4-[2-(thiophenyl)]-1-[3-[4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-4H-triazol-1-ium-1-yl]propyl]-1,2,4-4H-triazol-1-ium bistriflate (**23**) (0.11 mmol, 76 mg), η^3 -allyldicarbonylbis(acetonitrile)chloromolybdenum(II) (0.10 mmol, 31 mg) and potassium carbonate (0.50 mmol, 69 mg). This mixture was stirred at room temperature over night. Then the orange solution was filtered off and the residue was washed with pyridine. Water was added to the solution and the precipitate was filtered off. The solid was washed with water and dried in vacuo to obtain molybdenum complex **39** as orange solid (64 mg, 79 %).

$C_{32}H_{32}F_3MoN_7O_5S_2$ (M = 813.09 g/mol)

1H NMR (300.080 MHz, d_5 -pyridine): δ = 1.48 (d, J_{HH} = 9.5 Hz, 1 H, $H_{allyl-1}$), 2.15 (s, 6 H, CH_3), 2.25 (d, J_{HH} = 9.9 Hz, 1 H, $H_{allyl-3}$), 2.63-2.65 (m, 1 H, $H_{allyl-1}$), 3.31 (quin, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, 2 H, CH_2), 3.95-3.98 (m, 1 H, $H_{allyl-3}$), 4.20-4.31 (m, 1 H, $H_{allyl-2}$), 5.36 (t, $^3J_{HH}$ = 6.9 Hz, 2 H, N^+CH_2), 5.58-5.68 (m, 1 H, NCH_2), 5.85-5.94 (m, 1 H, NCH_2), 6.60-6.71 (m, 2 H, H-4, H-3), 6.90-6.96 (m, 1 H, H-5), 7.14 (d, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 2 H, H_{Xyl-3} , H_{Xyl-5}), 7.32 (t, $^3J_{HH}$ = 7.6 Hz, 1 H, H_{Xyl-4}), 7.85 (d, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, 1 H, H-6), 8.88 (s, 1 H, $N2CHN4-Tri_{SMo}$), 10.09 (s, 1 H, $N2CHN4-Tri_{Xyl}$), 11.46 (s, 1 H, $N1CHN4-Tri_{Xyl}$).

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (75.455 MHz, d_5 -pyridine): δ = 17.6 (CH_3), 30.1 (CH_2), 51.3 (NCH_2), 51.5 (N^+CH_2), 58.1 ($C_{allyl-1}$), 70.0 ($C_{allyl-3}$), 78.8 ($C_{allyl-2}$), 121.9 (C-3), 122.3 (C_{OTf} , $^1J_{CF}$ = 322 Hz), 122.8 (C-4), 126.7 (C-5), 129.8 (C_{Xyl-3} , C_{Xyl-5}), 130.9 (C_{Xyl-1}), 131.9 (C_{Xyl-4}), 135.0 (C-6), 135.3 (C_{Xyl-2} , C_{Xyl-6}), 136.7 (C-2), 143.3 ($N2CHN4-Tri_{SMo}$), 144.6 (C-1), 144.8 ($N1CHN4-Tri_{Xyl}$), 146.5 ($N2CHN4-Tri_{Xyl}$), 187.2 ($N1CN4-Tri_{SMo}$), 226.6 (CO), 229.4 (CO).

MS (ESI+): m/z (%) = 585.10 (100) [M -pyridine-OTf] $^+$.

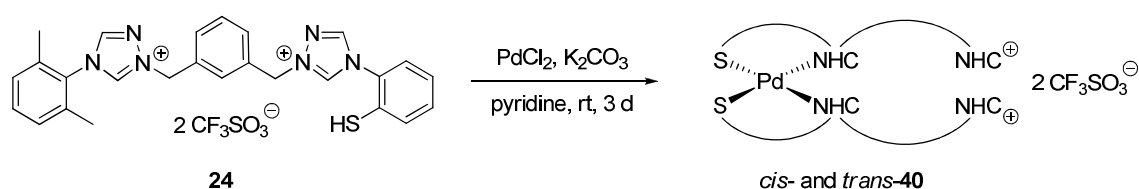
HRMS (ESI+): m/z calculated for $[C_{26}H_{27}MoN_6O_2S]^+$: 585.0968. Found 585.0964.

IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3443 (br), 3146 (w), 1920 (s), 1825 (s), 1634 (w), 1561 (w), 1475 (m), 1440 (m), 1279 (w), 1182 (w), 1108 (w), 1069 (w), 1031 (w), 990 (w), 844 (s), 755 (w), 704 (w), 674 (w), 637 (w), 558 (m).

Anal. Calcd for C₃₂H₃₂F₃MoN₇O₅S₂: C, 47.35; H, 3.97; N, 12.08. Found: C, 46.94; H, 4.33; N, 11.63.

mp = 140 °C (decomposition).

***cis*-/*trans*-Bis[1,1'-[1,3-phenylenedi(methylene)]-[4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium]-[4-(2-thiophenyl)-1,2,4-4*H*-triazolylidene]]palladium(II) Bistriflate (**40**)**



Under an argon atmosphere, pyridine (2 mL) was added to 1,1'-[1,3-phenylenedi(methylene)]-[4-(2-thiophenyl)-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium]-[4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium] bistriflate (**24**) (0.217 mmol, 163 mg), palladium(II) chloride (0.106 mmol, 18.7 mg) and potassium carbonate (0.53 mmol, 73 mg). The mixture was stirred at room temperature for 3 d until all palladium(II) chloride is dissolved. The mixture was diluted with dichloromethane, the yellow solution filtered off and the residue washed with dichloromethane. The solvent was removed under reduced pressure. The obtained solid was dissolved in dichloromethane and the solution filtered off again. The product precipitated on addition of diethyl ether which was filtered off, washed with diethyl ether and dried in vacuo. Palladium complex **40** was obtained as yellow solid which is a mixture of the two isomers in a ratio of 2:1 (136 mg, 98 %).

C₅₄H₄₈F₆N₁₂O₆PdS₄ (M = 1309.71 g/mol)

¹H NMR (500.130 MHz, CD₃CN): δ = 1.98 (s, 6 H, CH₃), 2.08 (s, 6 H, CH₃*), 5.00 (d, ²J_{HH} = 15.5 Hz, 1 H, CH₂N_{Pd}*), 5.12 (d, ²J_{HH} = 15.5 Hz, 1 H, CH₂N_{Pd}*), 5.31 (d, ²J_{HH} = 14.6 Hz, 1 H, CH₂N_{Tri}*), 5.44 (d, ²J_{HH} = 14.6 Hz, 1 H, CH₂N_{Tri}*), 5.55 (s, 2 H, CH₂N_{Tri}), 5.98 (s, 2 H, CH₂N_{Pd}), 7.07-7.11 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.13-7.25 (m, 6 H, H_{Ar}), 7.29-7.31 (m, 4 H, H_{Ar}), 7.35-7.38 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.41-7.53 (m, 8 H, H_{Ar}), 7.58-7.60 (m, 1 H, H_{Ar}), 8.65 (s, 1 H, N₂CHN₄_{Pd}), 8.71

(s, 1 H, N₂CHN₄_{Tri}), 8.72 (s, 1 H, N₂CHN₄_{Pd}*), 8.76 (s, 1 H, N₂CHN₄_{Tri}*), 9.63 (s, 1 H, N₁CHN₄_{Tri}), 9.65 (s, 1 H, N₁CHN₄_{Tri}*). (* being the minor product)

¹³C{¹H} NMR (125.758 MHz, CD₃CN): δ = 17.9 (CH₃), 18.1 (CH₃*), 56.4 (CH₂N_{Pd}), 57.2 (CH₂N_{Tri}), 57.3 (CH₂N_{Pd}*/CH₂N_{Tri}*), 122.1 (C_{OTf}, ¹J_{CF} = 321 Hz), 122.9 (C_{Ar}), 123.2 (C_{Ar}), 124.8 (C_{Ar}), 125.3 (C_{Ar}), 129.0 (C_{Ar}), 129.1 (C_{Ar}), 129.4 (C_{Ar}), 129.7 (C_{Ar}), 129.7 (C_{Ar}), 130.1 (C_{Ar}), 130.2 (C_{Ar}), 130.2 (C_{Ar}), 130.3 (C_{Ar}), 130.5 (C_{Ar}), 130.6 (C_{Ar}), 131.1 (C_{Ar}), 131.2 (C_{Ar}), 132.7 (C_{Ar}), 133.0 (C_{Ar}), 133.1 (C_{Ar}), 133.3 (C_{Ar}), 133.4 (C_{Ar}), 136.0 (C_{Ar}), 136.0 (C_{Ar}), 137.4 (C_{Ar}), 137.8 (C_{Ar}), 138.5 (C_{Ar}), 138.8 (C_{Ar}), 139.5 (C_{Ar}), 142.7 (N₂CHN₄_{Pd}), 143.1 (N₂CHN₄_{Pd}*), 143.4 (N₁CHN₄_{Tri}*), 143.5 (N₁CHN₄_{Tri}), 146.2 (N₂CHN₄_{Tri}), 146.2 (N₂CHN₄_{Tri}*), 172.4 (N₁CN₄_{Pd}*), 175.5 (N₁CN₄_{Pd}). (* being the minor product)

MS (ESI⁺): m/z (%) = 505.3 (100) [M-2OTf]²⁺, 1159.1 (47) [M-OTf]⁺.

HRMS (ESI⁺): m/z calculated for [C₅₂H₄₈N₁₂PdS₂]²⁺: 505.1303. Found 505.1292; m/z calculated for [C₅₃H₄₈F₃N₁₂O₃PdS₃]⁺: 1159.2121. Found 1159.2127.

IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3446 (br), 3114 (w), 3046 (w), 2927 (w), 1636 (w), 1558 (w), 1475 (m), 1456 (w), 1316 (w), 1258 (s), 1226 (m), 1163 (m), 1031 (s), 846 (w), 757 (w), 638 (s), 574 (w), 558 (w), 518 (w), 419 (w).

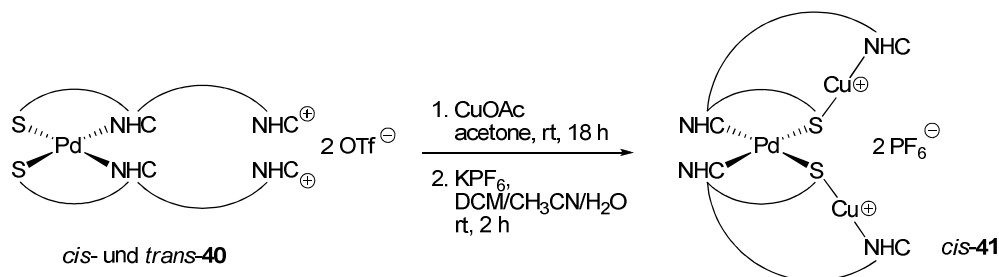
Anal. Calcd for C₅₄H₄₈F₆N₁₂O₆PdS₄: C, 49.52; H, 3.69; N, 12.83. Found: C, 49.73; H, 3.93; N, 12.61.

mp = 196 °C.

***cis*-Bis[1,1'-[1,3-phenylenedi(methylene)]-[4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-4*H*-triazolylidene]-[4-(2-thiophenyl)-1,2,4-4*H*-triazolylidene]]dicopper(I)palladium(II) Bishexafluorophosphate (41)**

Under an argon atmosphere, *cis*-/*trans*-bis[1,1'-[1,3-phenylenedi(methylene)]-[4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium]-[4-(2-thiophenyl)-1,2,4-4*H*-triazolylidene]]palladium(II) bistriflate (**40**) (0.076 mmol, 100 mg) and copper(I) acetate (0.16 mmol, 20 mg) were dissolved in dry acetone (2 mL). After stirring at room temperature over night, the yellow solution was filtered off the gray precipitate and the solvent was removed under reduced pressure. The obtained yellow solid was subjected to a salt metathesis. The product was dissolved under an argon atmosphere in dry dichloromethane (2 mL) and a small amount of dry acetonitrile until all solid

was dissolved. A solution of potassium hexafluorophosphate (1.52 mmol, 280 mg) in degassed water (2 mL) was added and the two-phase system was stirred vigorously for 2 h. The phases were separated and the aqueous phase was extracted three times with dichloromethane. The combined organic phases were dried over MgSO_4 and filtered. The volume of the solution was decreased under reduced pressure and on addition of diethyl ether the product precipitated. The yellow solid was filtered off, washed with diethyl ether and dried in vacuo to obtain the *cis*-isomer of palladium-dicopper-complex **41** as yellow solid (56 mg, 52 %).



$\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{Cu}_2\text{F}_{12}\text{N}_{12}\text{P}_2\text{PdS}_2$ ($M = 1426.57$ g/mol)

^1H NMR (300.080 MHz, CD_3CN): $\delta = 1.70$ (s, 3 H, CH_3), 2.10 (s, 3 H, CH_3), 4.55 (d, $^2J_{\text{HH}} = 14.2$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{N}_{\text{Cu}}$), 4.89 (d, $^2J_{\text{HH}} = 15.1$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{N}_{\text{Pd}}$), 5.14 (d, $^2J_{\text{HH}} = 14.2$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{N}_{\text{Cu}}$), 5.35 (d, $^2J_{\text{HH}} = 15.1$ Hz, 1 H, $\text{CH}_2\text{N}_{\text{Pd}}$), 7.07-7.12 (m, 2 H, H_{Ar}), 7.18-7.39 (m, 7 H, H_{Ar}), 7.48 (br.s, 1 H, H_{Ar}), 7.62-7.65 (m, 1 H, H_{Ar}), 8.19 (s, 1 H, $\text{N}_2\text{CHN}_4_{\text{Cu}}$), 8.82 (s, 1 H, $\text{N}_2\text{CHN}_4_{\text{Pd}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.455 MHz, CD_3CN): $\delta = 17.7$ (CH_3), 18.8 (CH_3), 56.8 ($\text{CH}_2\text{N}_{\text{Cu}}$), 57.8 ($\text{CH}_2\text{N}_{\text{Pd}}$), 124.1 (C_{Ar}), 127.5 (C_{Ar}), 129.2 (C_{Ar}), 129.5 (C_{Ar}), 129.6 (C_{Ar}), 129.8 (C_{Ar}), 130.7 (C_{Ar}), 130.8 (C_{Ar}), 133.3 (C_{Ar}), 135.9 (C_{Ar}), 136.4 (C_{Ar}), 136.9 (C_{Ar}), 137.1 (C_{Ar}), 137.3 (C_{Ar}), 137.5 (C_{Ar}), 143.2 ($\text{N}_2\text{CHN}_4_{\text{Cu}}$), 143.7 ($\text{N}_2\text{CHN}_4_{\text{Pd}}$), 168.9 ($\text{N}_1\text{CN}_4_{\text{Pd}}$), 182.3 ($\text{N}_1\text{CN}_4_{\text{Cu}}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (121.645 MHz, CD_3CN): -144.6 (sept, $^1J_{\text{PF}} = 707$ Hz, PF_6).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ NMR (282.762 MHz, CD_3CN): -72.7 (d, $^1J_{\text{PF}} = 707$ Hz, PF_6).

MS (ESI⁺): m/z (%) = 537.0 (15) $[\text{M}+\text{H}-\text{Cu}-2\text{PF}_6]^{2+}$, 568.8 (60) $[\text{M}-2\text{PF}_6]^{2+}$, 1073.0 (100) $[\text{M}-\text{Cu}-2\text{PF}_6]^+$.

HRMS (ESI⁺): m/z calculated for $[\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{Cu}_2\text{N}_{12}\text{PdS}_2]^{2+}$: 567.0518. Found 567.0512; m/z calculated for $[\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{CuN}_{12}\text{PdS}_2]^+$: 1071.1748. Found 1071.1751.

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3428 (br), 3145 (w), 3036 (w), 2924 (w), 2225 (w), 1615 (w), 1533 (w), 1478 (m), 1446 (m), 1421 (w), 1383 (w), 1359 (w), 1317 (w), 1225 (w), 1168 (w), 1120 (w), 1072 (w), 1033 (w), 983 (w), 844 (s), 759 (m), 663 (w), 559 (m), 464 (w), 428 (w).

Anal. Calcd for $\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{Cu}_2\text{F}_{12}\text{N}_{12}\text{P}_2\text{PdS}_2$: C, 43.78; H, 3.25; N, 11.78; S, 4.50. Found: C, 43.83; H, 3.68; N, 11.46; S, 4.66.

mp > 220 °C (decomposition).

***cis-/trans*-Bis[1,1'-[1,3-phenylenedi(methylene)]-[4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-4*H*-triazolylidene]-[4-(2-thiophenyl)-1,2,4-4*H*-triazolylidene]]gold(I)palladium(II) Hexafluorophosphate (**42**)**



Under an argon atmosphere, *cis-/trans*-bis[1,1'-[1,3-phenylenedi(methylene)]-[4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-4*H*-triazol-1-ium]-[4-(2-thiophenyl)-1,2,4-4*H*-triazolylidene]]palladium(II) bistriflate (**40**) (0.145 mmol, 190 mg), chloro(dimethylsulfide)gold(I) (0.145 mmol, 42.7 mg) and sodium methoxide (0.29 mmol, 16 mg) were dissolved in dry DMSO (3 mL). After stirring for 3 h at room temperature, the brown solution was extracted with dichloromethane/water. The organic phase was washed three times with water, dried over MgSO_4 and filtered. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was purified by column chromatography (silica gel, dichloromethane/2-propanol 30:1). The obtained yellow solid was subjected to a salt metathesis. An excess of potassium hexafluorophosphate (0.725 mmol, 133 mg) was dissolved in water (5 mL) and added to a solution of the product in dichloromethane (5 mL). The two-phase system was stirred vigorously for 2 h. The phases were separated and the aqueous phase was extracted once with dichloromethane. The combined organic phases were washed three times with water, dried over MgSO_4 , and filtered. The volume of the solution was decreased under reduced pressure and on addition of diethyl ether the product precipitated. The yellow solid was filtered off, washed with diethyl ether and dried in vacuo. The obtained palladium-gold-complex **42** is a mixture of the two isomers in a ratio of 2:1 (78 mg, 40 %).

$C_{52}H_{46}AuF_6N_{12}PPdS_2$ ($M = 1351.48$ g/mol)

1H NMR (300.190 MHz, CD_3CN): $\delta = 1.64$ (s, 3 H, CH_3^*), 1.69 (s, 3 H, CH_3), 1.73 (s, 3 H, CH_3), 1.84 (s, 3 H, CH_3^*), 4.33 (d, $^2J_{HH} = 14.8$ Hz, 1 H, $CH_2N_{Pd}^*$), 5.14 (d, $^2J_{HH} = 14.8$ Hz, 1 H, $CH_2N_{Pd}^*$), 5.18 (d, $^2J_{HH} = 15.5$ Hz, 1 H, CH_2N_{Au}), 5.26 (d, $^2J_{HH} = 15.5$ Hz, 1 H, CH_2N_{Au}), 5.40 (d, $^2J_{HH} = 15.5$ Hz, 1 H, CH_2N_{Pd}), 5.60 (d, $^2J_{HH} = 15.3$ Hz, 1 H, $CH_2N_{Au}^*$), 5.66 (d, $^2J_{HH} = 15.3$ Hz, 1 H, $CH_2N_{Au}^*$), 6.08 (d, $^2J_{HH} = 15.5$ Hz, 1 H, CH_2N_{Pd}), 6.85-6.88 (m, 1 H, H_{Ar}), 6.91-6.93 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.07-7.32 (m, 11 H, H_{Ar}), 7.35-7.51 (m, 8 H, H_{Ar}), 7.56-7.59 (m, 1 H, H_{Ar}), 7.69-7.72 (m, 1 H, H_{Ar}), 8.33 (s, 1 H, $N_2CHN_4_{Au}$), 8.40 (s, 1 H, $N_2CHN_4_{Au}^*$), 8.63 (s, 1 H, $N_2CHN_4_{Pd}^*$), 8.64 (s, 1 H, $N_2CHN_4_{Pd}$). (* being the minor product)

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (75.483 MHz, CD_3CN): $\delta = 17.8$ (CH_3^*), 17.9 (CH_3), 18.0 (CH_3), 18.1 (CH_3^*), 56.3 (CH_2N_{Pd}), 57.0 (CH_2N_{Au}), 57.1 ($CH_2N_{Au}^*$), 57.4 ($CH_2N_{Pd}^*$), 122.8 (C_{Ar}), 122.9 (C_{Ar}), 124.5 (C_{Ar}), 125.2 (C_{Ar}), 127.3 (C_{Ar}), 127.4 (C_{Ar}), 127.6 (C_{Ar}), 128.4 (C_{Ar}), 128.9 (C_{Ar}), 129.0 (C_{Ar}), 129.7 (C_{Ar}), 130.0 (C_{Ar}), 130.3 (C_{Ar}), 130.7 (C_{Ar}), 131.6 (C_{Ar}), 131.7 (C_{Ar}), 133.3 (C_{Ar}), 134.2 (C_{Ar}), 136.0 (C_{Ar}), 136.1 (C_{Ar}), 136.5 (C_{Ar}), 136.8 (C_{Ar}), 137.1 (C_{Ar}), 138.2 (C_{Ar}), 138.4 (C_{Ar}), 138.6 (C_{Ar}), 142.9 ($N_2CHN_4_{Pd}$), 143.0 ($N_2CHN_4_{Pd}^*$), 145.1 ($N_2CHN_4_{Au}$), 145.5 ($N_2CHN_4_{Au}^*$), 172.1 ($N_1CN_4_{Pd}^*$), 176.0 ($N_1CN_4_{Pd}$), 186.4 ($N_1CN_4_{Au}^*$), 186.9 ($N_1CN_4_{Au}$). (* being the minor product)

$^{31}P\{^1H\}$ NMR (121.645 MHz, CD_3CN): -144.5 (sept, $^1J_{PF} = 707$ Hz, PF_6).

$^{19}F\{^1H\}$ NMR (282.762 MHz, CD_3CN): -72.7 (d, $^1J_{PF} = 707$ Hz, PF_6).

MS (ESI+): m/z (%) = 1205.21 (100) $[M-PF_6]^+$.

HRMS (ESI+): m/z calculated for $[C_{52}H_{46}AuN_{12}PdS_2]^+$: 1205.2121. Found 1205.2125.

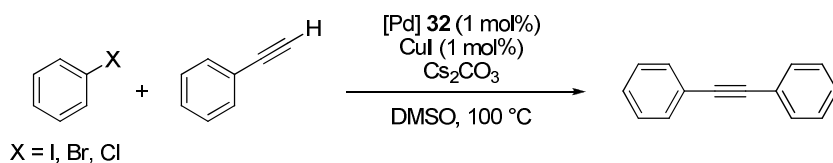
IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3443 (br), 3141 (w), 1700 (w), 1616 (w), 1533 (m), 1474 (s), 1447 (m), 1362 (w), 1318 (m), 1227 (w), 1171 (w), 1137 (w), 1115 (w), 1072 (w), 1035 (w), 983 (m), 844 (s), 757 (m), 730 (w), 715 (w), 691 (w), 663 (w), 558 (m), 463 (w), 425 (w).

Anal. Calcd for $C_{52}H_{46}AuF_6N_{12}PPdS_2$: C, 46.21; H, 3.43; N, 12.44; S, 4.75. Found: C, 45.67; H, 3.62; N, 11.91; S, 4.69.

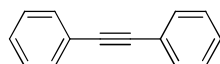
mp = 285 °C (decomposition).

5.17. Allgemeine Vorschriften zur Durchführung der Katalysen

General Procedure for the Sonogashira Cross-Coupling Reaction



cis-/trans-Bis[4-(2-thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-*H*-triazolylidene]palladium(II) (**32**) (1 mol%, 0.005 mmol) and copper(I) iodide (1 mol%, 0.005 mmol) were weighed together with Cs₂CO₃ (0.75 mmol) in a 1.5 mL vial and set under an atmosphere of argon. Dry DMSO (0.5 mL), dodecane as internal standard (25 μL), phenylacetylene (0.60 mmol) and aryl halide (0.50 mmol) were added and the mixture was stirred at 100 °C. The progress of the reaction was monitored by gas chromatography (*t_R* (diphenylacetylene) = 16.48 min). The crude reaction mixture was filtered through a small pad of celite and 3 mL of water and 5 mL of diethyl ether were added. The phases were separated and the aqueous phase was extracted three times with 3 mL of diethyl ether. The combined organic phases were dried over MgSO₄ and filtered. The solvent was removed under reduced pressure and the obtained residue was purified by column chromatography (silica gel, petroleum ether) to give the desired product diphenylacetylene.



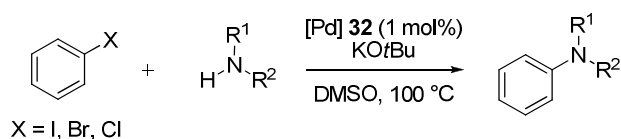
C₁₄H₁₀ (M = 178.23 g/mol)

¹H NMR (300.510 MHz, CDCl₃): δ = 7.22-7.23 (m, 4 H, H-3, H-5), 7.24-7.25 (m, 2 H, H-4), 7.43-7.46 (m, 4 H, H-2, H-6).

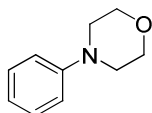
¹³C{¹H} NMR (75.563 MHz, CDCl₃): δ = 89.7 (C_{Acetylene}), 123.6 (C-1), 128.6 (C-4), 128.7 (C-3, C-5), 131.9 (C-2, C-6).

MS (EI⁺): *m/z* (%) = 178.1 (100) [C₁₄H₁₀]⁺.

General Procedure for the Buchwald-Hartwig-Amination



cis-/*trans*-Bis[4-(2-thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-4*H*-triazolylidene]palladium(II) (**32**) (1 mol%, 0.005 mmol) and KO*t*Bu (0.75 mmol) were weighed in a 1.5 mL vial and set under an atmosphere of argon. Dry DMSO (0.5 mL), dodecane as internal standard (25 μ L) and morpholine (0.60 mmol) or *N*-methylaniline (0.60 mmol) were added and the mixture was stirred for 3 min. Aryl halide (0.50 mmol) was added and the mixture was stirred at 100 °C. The progress of the reaction was monitored by gas chromatography (t_R (*N*-phenylmorpholine) = 13.61 min, t_R (*N*-methyldiphenylamine) = 15.63 min). To the crude reaction mixture 10 mL of water and 10 mL of diethyl ether were added. The phases were separated and the aqueous phase was extracted three times with 5 mL of diethyl ether. The combined organic phases were dried over MgSO₄ and filtered. The solvent was removed under reduced pressure and the obtained residue was purified by column chromatography (silica gel, pentane/diethyl ether 5:1 or pentane) to give the desired products *N*-phenylmorpholine or *N*-methyldiphenylamine respectively.

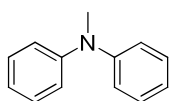


C₁₀H₁₃NO (M = 163.22 g/mol)

¹H NMR (300.510 MHz, CDCl₃): δ = 3.18 (t, ³J_{HH} = 4.6 Hz, 4 H, NCH₂), 3.90 (t, ³J_{HH} = 4.6 Hz, 4 H, OCH₂), 6.90-6.99 (m, 3 H, H-2, H-4, H-6), 7.27-7.33 (m, 2 H, H-3, H-5).

¹³C{¹H} NMR (75.563 MHz, CDCl₃): δ = 49.6 (NCH₂), 67.1 (OCH₂), 116.2 (C-2, C-6), 120.7 (C-4), 129.5 (C-3, C-5), 151.3 (C-1).

MS (EI⁺): m/z (%) = 163.1 (57) [C₁₀H₁₃NO]⁺, 105.1 (100) [C₇H₇N]⁺.



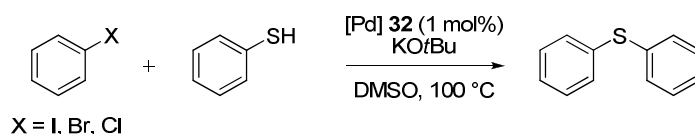
C₁₃H₁₃N (M = 183.25 g/mol)

^1H NMR (300.510 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.37$ (s, 3 H, NCH_3), 6.99-7.04 (m, 2 H, H-4), 7.07-7.10 (m, 4 H, H-2, H-6), 7.30-7.36 (m, 4 H, H-3, H-5).

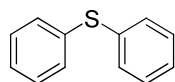
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.563 MHz, CDCl_3): $\delta = 40.4$ (NCH_3), 120.6 (C-2, C-6), 121.5 (C-4), 129.3 (C-3, C-5), 149.2 (C-1).

MS (EI+): m/z (%) = 183.1 (100) [$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}$] $^+$.

General Procedure for the Carbon-Sulfur Coupling Reaction



cis-/trans-Bis[4-(2-thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-*H*-triazolylidene]palladium(II) (**32**) (1 mol%, 0.005 mmol) and $\text{KO}t\text{Bu}$ (0.75 mmol) were weighed in a 1.5 mL vial and set under an atmosphere of argon. Dry DMSO (0.5 mL), dodecane as internal standard (25 μL) and thiophenol (0.60 mmol) were added and the mixture was stirred for 3 min. Aryl halide (0.50 mmol) was added and the mixture was stirred at 100 $^\circ\text{C}$. The progress of the reaction was monitored by gas chromatography (t_{R} (diphenylsulfide) = 15.66 min). To the crude reaction mixture 10 mL of water and 10 mL of diethyl ether were added. The phases were separated and the aqueous phase was extracted three times with 5 mL of diethyl ether. The combined organic phases were dried over MgSO_4 and filtered. The solvent was removed under reduced pressure and the obtained residue was purified by column chromatography (silica gel, pentane) to give the desired product diphenylsulfide.



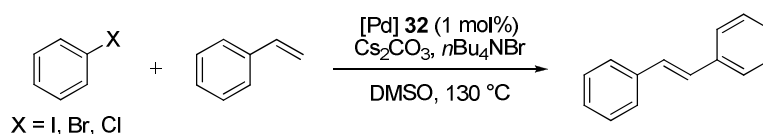
$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{S}$ ($M = 186.27$ g/mol)

^1H NMR (300.510 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.27$ -7.39 (m, 10 H, H-2, H-3, H-4, H-5, H-6).

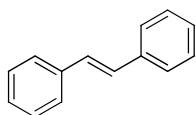
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.563 MHz, CDCl_3): $\delta = 127.1$ (C-4), 129.3 (C-3, C-5), 131.1 (C-2, C-6), 135.9 (C-1).

MS (EI+): m/z (%) = 186.1 (100) [$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{S}$] $^+$.

General Procedure for the Heck-Reaction



cis-/trans-Bis[4-(2-thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-4*H*-triazolylidene]palladium(II) (**32**) (1 mol%, 0.005 mmol), Cs₂CO₃ (0.75 mmol) and tetrabutylammonium bromide (0.10 mmol) were weighed in a 1.5 mL vial and set under an atmosphere of argon. Dry DMSO (0.5 mL), dodecane as internal standard (25 μL), styrene (0.60 mmol) and aryl halide (0.50 mmol) were added and the mixture was stirred at 130 °C. The progress of the reaction was monitored by gas chromatography (t_R (*trans*-stilbene) = 17.07 min). To the crude reaction mixture were added 5 mL of water and 5 mL of diethyl ether. The phases were separated and the aqueous phase was extracted three times with 5 mL of diethyl ether. The combined organic phases were dried over MgSO₄ and filtered. The solvent was removed under reduced pressure and the obtained residue was purified by column chromatography (silica gel, pentane) to give the desired product *trans*-stilbene.



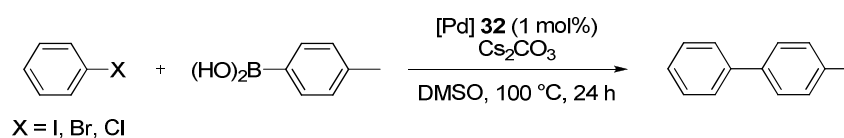
C₁₄H₁₂ (M = 180.25 g/mol)

¹H NMR (300.510 MHz, CDCl₃): δ = 7.18 (s, 2 H, H_{vinyl}), 7.30-7.36 (m, 2 H, H-4), 7.40-7.45 (m, 4 H, H-3, H-5), 7.56-7.60 (m, 4 H, H-2, H-6).

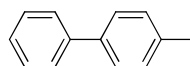
¹³C{¹H} NMR (75.563 MHz, CDCl₃): δ = 126.6 (C-2, C-6), 127.7 (C-4), 128.8 (C-3, C-5), 128.8 (C_{vinyl}), 137.5 (C-1).

MS (EI⁺): m/z (%) = 180.1 (100) [C₁₄H₁₂]⁺.

General Procedure for the Suzuki Cross-Coupling Reaction



cis-/*trans*-Bis[4-(2-thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-*H*-triazolylidene]palladium(II) (**32**) (1 mol%, 0.005 mmol), *para*-tolylboronic acid (0.60 mmol) and Cs₂CO₃ (1.50 mmol) were weighed in a 1.5 mL vial and set under an atmosphere of argon. Dry DMSO (0.5 mL), dodecane as internal standard (25 μL), and aryl halide (0.50 mmol) were added and the mixture was stirred at 100 °C. The progress of the reaction was monitored by gas chromatography (*t_R* (4-methylbiphenyl) = 14.48 min). To the crude reaction mixture were added 5 mL of water and 5 mL of diethyl ether, the phases were separated and the aqueous phase was extracted three times with 5 mL of diethyl ether. The combined organic phases were dried over MgSO₄ and filtered. The solvent was removed under reduced pressure and the obtained residue was purified by column chromatography (silica gel, pentane) to give the desired product 4-methylbiphenyl. No homo-coupling product 4,4'-dimethylbiphenyl was observed (*t_R* (4,4'-dimethylbiphenyl) = 15.92 min).

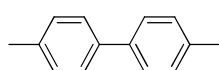


C₁₃H₁₂ (M = 168.23 g/mol)

¹H NMR (300.510 MHz, CDCl₃): δ = 2.37 (s, 3 H, CH₃), 7.23 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2 H, H-3, H-5), 7.30 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1 H, H-4'), 7.40 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2 H, H-3', H-5'), 7.48 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2 H, H-2, H-6), 7.56 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2 H, H-2', H-6').

¹³C{¹H} NMR (75.563 MHz, CDCl₃): δ = 21.2 (CH₃), 127.1 (C-2, C-6, C-2', C-6', C-4'), 128.9 (C-3', C-5'), 129.6 (C-3, C-5), 137.1 (C-4), 138.5 (C-1), 141.3 (C-1').

MS (EI⁺): *m/z* (%) = 168.1 (100) [C₁₃H₁₂]⁺.



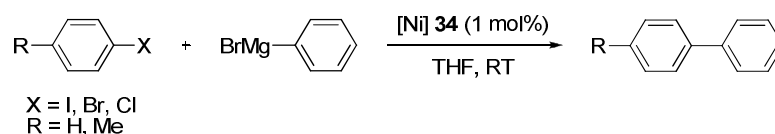
C₁₄H₁₄ (M = 182.26 g/mol)

^1H NMR (300.510 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.38$ (s, 6 H, CH_3), 7.22 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 4 H, H-2, H-6), 7.47 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 4 H, H-3, H-5).

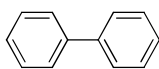
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.563 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.2$ (CH_3), 127.0 (C-2, C-6), 130.0 (C-3, C-5), 137.0 (C-4), 138.5 (C-1).

MS (EI+): m/z (%) = 182.2 (100) [$\text{C}_{14}\text{H}_{14}$] $^+$.

General Procedure for the Kumada Cross-Coupling Reaction



cis-/trans-Bis[4-(2-thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-4*H*-triazolylidene]nickel(II) (**34**) (1 mol%, 0.005 mmol), dodecane as internal standard (25 μL), aryl halide (0.50 mmol) and phenylmagnesium bromide (0.60 mmol, as 3.0 M solution in diethyl ether) were dissolved under an atmosphere of argon in dry THF (0.5 mL) in a Schlenk tube. The mixture was stirred at room temperature and the progress of the reaction was monitored by gas chromatography (t_{R} (biphenyl) = 12.95 min, t_{R} (4-methylbiphenyl) = 14.48 min). To the crude reaction mixture was added 0.1 mL of methanol and it was diluted with THF. The solution was filtered off, the solvent removed under reduced pressure and the obtained residue was purified by column chromatography (silica gel, pentane) to give the desired product biphenyl or 4-methylbiphenyl respectively.

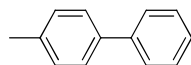


$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$ ($M = 154.21$ g/mol)

^1H NMR (300.510 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.35$ -7.41 (m, 2 H, H-4), 7.61-7.65 (m, 4 H, H-2, H-6), 7.44-7.50 (m, 4 H, H-3, H-5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.563 MHz, CDCl_3): $\delta = 127.3$ (C-2, C-6), 127.4 (C-4), 129.0 (C-3, C-5), 141.4 (C-1).

MS (EI+): m/z (%) = 154.1 (100) [$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$] $^+$.



$C_{13}H_{12}$ ($M = 168.23$ g/mol)

1H NMR (300.510 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 2.37$ (s, 3 H, CH_3), 7.23 (d, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, 2 H, H-3, H-5), 7.30 (t, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 1 H, H-4'), 7.40 (t, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 2 H, H-3', H-5'), 7.48 (d, $^3J_{HH} = 7.8$ Hz, 2 H, H-2, H-6), 7.56 (d, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, 2 H, H-2', H-6').

$^{13}C\{^1H\}$ NMR (75.563 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 21.2$ (CH_3), 127.1 (C-2, C-6, C-2', C-6', C-4'), 128.9 (C-3', C-5'), 129.6 (C-3, C-5), 137.1 (C-4), 138.5 (C-1), 141.3 (C-1').

MS (EI+): m/z (%) = 168.1 (100) [$C_{13}H_{12}$] $^+$.

6. Literatur

- (1) F. R. Benson, W. L. Savell, *Chem. Rev.* **1950**, *46*, 1.
- (2) T. Eicher, S. Hauptmann, *The Chemistry of Heterocycles*, Wiley-VCH, **2005**.
- (3) (a) H. O. Bayer, R. S. Cook, W. C. von Meyer, *US3647810*, **1980**; (b) M. A. Webb, J. H. Parsons, *DE2822014*, **1978**; (c) W. C. von Meyer, S. A. Greenfield, M. C. Seidel, *Science* **1970**, *169*, 997; (d) R. F. Brookes, L. G. Copping, *Pestic. Sci.* **1975**, *6*, 665.
- (4) G. M. Ramos Tombo, D. Bellus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1193.
- (5) (a) C. Ainsworth, N. R. Easton, M. Livezey, D. E. Morrison, W. R. Gibson, *J. Med. Pharm. Chem.* **1962**, *5*, 383; (b) J. M. Kane, B. M. Baron, M. W. Dudley, S. M. Sorensen, M. A. Staeger, F. P. Miller, *J. Med. Chem.* **1990**, *33*, 2772.
- (6) T. Mano, R. W. Stevens, Y. Okumura, M. Kawai, T. Okumura, M. Sakakibara, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, *15*, 2611.
- (7) B. Shivarama Holla, B. Veerendra, M. K. Shivananda, B. Poojary, *Eur. J. Med. Chem.* **2003**, *38*, 759.
- (8) (a) P. Souza, A. I. Matesanz, C. Pastor, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 344; (b) A. I. Matesanz, C. Joie, P. Souza, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7059; (c) P. Mailliet, A. Marinetti, M. Skander, *WO2009118475*, **2009**.
- (9) M. Groessl, E. Reisner, C. G. Hartinger, R. Eichinger, O. Semenova, A. R. Timerbaev, M. A. Jakupec, V. B. Arion, B. K. Keppler, *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 2185.
- (10) (a) C. Dahlof, C. Lines, *Expert Opin. Investig. Drugs* **1999**, *8*, 671; (b) J. Pascual, *Expert Opin. Pharmacother.* **2004**, *5*, 669; (c) F. Sternfeld, R. Baker, H. B. Broughton, A. R. Guiblin, R. A. Jelley, V. G. Matassa, A. J. Reeve, M. S. Beer, J. A. Stanton, R. J. Hargreaves, S. L. Shephard, J. Longmore, Z. Razzaque, M. I. Graham, B. Sohal, L. J. Street, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1996**, *6*, 1825; (d) F. Sternfeld, A. R. Guiblin, R. A. Jelley, V. G. Matassa, A. J. Reeve, P. A. Hunt, M. S. Beer, A. Heald, J. A. Stanton, B. Sohal, A. P. Watt, L. J. Street, *J. Med. Chem.* **1999**, *42*, 677; (e) L. J. Street, R. Baker, W. B. Davey, A. R. Guiblin, R. A. Jelley, A. J. Reeve, H. Routledge, F. Sternfeld, A. P. Watt, M. S. Beer, D. N. Middlemiss, A. J. Noble, J. A. Stanton, K. Scholey, R. J. Hargreaves, B. Sohal, M. I. Graham, V. G. Matassa, *J. Med. Chem.* **1995**, *38*, 1799.
- (11) (a) H. J. Boling, *DE2012190*, **1970**; (b) K. Rickels, *Acta Psychiat. Scand.* **1986**, *74*, 132; (c) R. Mandrioli, L. Micolini, M. A. Raggi, *Curr. Drug Metab.* **2008**, *9*, 827.
- (12) M. Lang, C. Batzl, P. Furet, R. Bowman, A. Häusler, A. S. Bhatnagar, *J. Steroid Biochem. Molec. Biol.* **1993**, *44*, 421.
- (13) J. G. Haasnoot, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200-202*, 131.
- (14) (a) R.-Q. Zou, L.-Z. Cai, G.-C. Guo, *J. Mol. Struct.* **2005**, *737*, 125; (b) T. Mochida, H. Shimizu, S. Suzuki, T. Akasaka, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4882; (c) I. Matulková, I. Nemeč, K. Teubner, P. Nemeč, Z. Micka, *J. Mol. Struct.* **2008**, *873*, 46; (d) G. A. Senchyk, A. B. Lysenko, E. B. Rusanov, A. N. Chernega, H. Krautscheid, K. V. Domasevitch, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 4439.
- (15) (a) C.-M. Jin, B. Twamley, J. M. Shreeve, *Organometallics* **2005**, *24*, 3020; (b) A. Schwärzler, G. Laus, V. Kahlenberg, K. Wurst, T. Gelbrich, C. Kreutz, H. Kopacka, G. Bonn, H. Schottenberger, *Z. Naturforsch.* **2009**, *64b*, 603.
- (16) (a) N. Jain, A. Kumar, S. Chauhan, S. M. S. Chauhan, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 1015; (b) C. J. Mathews, P. J. Smith, T. Welton, A. J. P. White, D. J. Williams, *Organometallics* **2001**, *20*, 3848; (c) T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
- (17) (a) G. Drake, T. Hawkins, A. Brand, L. Hall, M. McKay, A. Vij, I. Ismail, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2003**, *28*, 174; (b) A. R. Katritzky, J. W. Rogers, R. M. Witek, A. V. Vakulenko, P. P. Mohapatra, P. J. Steel, R. Damavarapu, *J. Energ. Mat.* **2007**, *25*, 79.
- (18) J. A. Bladin, *Ber.* **1885**, *18*, 1544.

- (19) G. Pellizzari, *Gazz. Chim. Ital.* **1894**, *24*, 222.
- (20) K. T. Potts, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 87.
- (21) C. Ainsworth, R. G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 621.
- (22) (a) H. E. Petree, J. R. Pociask, J. T. Gupton, *US4267347*, **1981**; (b) N. Nagata, C. Nishizawa, T. Kurai, *US6002015*, **1999**.
- (23) C. Ainsworth, *Org. Syn.* **1960**, *40*, 99.
- (24) S. C. Holm, B. F. Straub, *Org. Prep. Proced. Int.* **2011**, *43*, 319.
- (25) R. A. Olofson, R. V. Kendall, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 2246.
- (26) M. R. Atkinson, J. B. Polya, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 141.
- (27) (a) G. Pellizzari, A. Soldi, *Gazz. Chim. Ital.* **1905**, *35*, 373; (b) C. Ainsworth, R. G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 621.
- (28) (a) H. A. Staab, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1962**, *1*, 351; (b) H. A. Staab, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 1927.
- (29) M. A. Khan, J. B. Polya, *J. Chem. Soc. C* **1970**, 85.
- (30) (a) L. Zhu, P. Guo, G. Li, J. Lan, R. Xie, J. You, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8535; (b) R. Romagnoli, P. G. Baraldi, O. Cruz-Lopez, C. Lopez Cara, M. D. Carrion, A. Brancale, E. Hamel, L. Chen, R. Bortolozzi, G. Basso, G. Viola, *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 4248.
- (31) (a) V. Mozolis, L. Rastenyte, M. Gurkliene, *Chemija* **1987**, *4*, 50; (b) R. H. Wiley, A. J. Hart, *J. Org. Chem.* **1953**, *18*, 1368; (c) B. Liu, X.-C. Zhang, Y.-F. Wang, *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 199; (d) H. G. O. Becker, G. Hoffmann, K. M. Gwan, L. Knüpfer, *J. Prakt. Chem.* **1988**, *330*, 325; (e) P. Woisel, F. Cazier, G. Surpateanu, V. Baudel, V. Boursier, *Heterocycl. Commun.* **2002**, *8*, 71.
- (32) (a) G. Pellizzari, A. Alciatore, *Atti accad. Lincei* **1901**, *10*, 444; (b) G. Pellizzari, M. Bruzzo, *Atti accad. Lincei* **1901**, *10*, 414; (c) G. Pellizzari, C. Massa, *Atti accad. Lincei* **1901**, *10*, 363.
- (33) R. K. Bartlett, I. R. Humphrey, *J. Chem. Soc. C* **1967**, 1664.
- (34) H. H. Bosshard, R. Mory, M. Schmid, H. Zollinger, *Helv. Chim. Acta* **1959**, *42*, 1653.
- (35) B. Föhlisch, R. Braun, K. W. Schultze, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, *6*, 361.
- (36) A. D. Naik, J. Marchand-Brynaert, Y. Garcia, *Synthesis* **2008**, *2008*, 149.
- (37) (a) M. Balasubramanian, J. G. Keay, E. F. V. Scriven, N. Shobana, *Heterocycles* **1994**, *37*, 1951; (b) C. Temple, *The Chemistry of Heterocyclic Compounds: Triazoles 1,2,4*, Wiley, **1981**; (c) A. D. M. Curtis, *Sci. Synth.* **2004**, *13*, 603; (d) A. D. M. Curtis, N. Jennings, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry III*, Elsevier Ltd., **2008**.
- (38) A. Moulin, M. Bibian, A.-L. Blayo, S. El Habnoui, J. Martinez, J.-A. Fehrentz, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1809.
- (39) (a) H. Xue, S. W. Arritt, B. Twamley, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7972; (b) H. Xue, Y. Gao, B. Twamley, J. M. Shreeve, *Chem. Mat.* **2004**, *17*, 191; (c) G. F. Duffin, *Adv. Heterocycl. Chem.* **1964**, *3*, 1.
- (40) H. Quast, E. Schmidt, *Chem. Ber.* **1965**, *101*, 4012.
- (41) (a) T. J. Curphey, K. S. Prasad, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2259; (b) S. Kabuss, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 675.
- (42) A. Pulvermacher, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **1894**, *27*, 622.
- (43) R. Walentowski, H.-W. Wanzlick, *Z. Naturforsch., Teil B* **1970**, *25*, 1421.
- (44) M. Busch, H. Holzmann, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **1901**, *34*, 320.
- (45) Y. Unger, D. Meyer, T. Strassner, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4295.
- (46) (a) J. R. Miecznikowski, R. H. Crabtree, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2857; (b) W. A. Herrmann, J. Schütz, G. D. Frey, E. Herdtweck, *Organometallics* **2006**, *25*, 2437.
- (47) (a) S. A. Gromova, M. I. Barmin, A. A. Mel'nikov, V. V. Mel'nikov, *RU2141955*, **1999**; (b) S. A. Gromova, L. A. Glinkaya, M. I. Barmin, *Zh. Strukt. Khim.* **2002**, *43*, 192; (c) G. V. Romanenko, M. B. Bushuev, M. I. Barmin, S. A. Gromova, V. V. Mel'nikov, L. G. Lavrenova, *J. Struct. Chem.* **2003**, *44*, 310.

- (48) H. G. O. Becker, H. Böttcher, T. Röthling, H.-J. Timpe, *Wiss. Z. Tech. H. Chemie Leuna-Merseburg* **1966**, 8, 22.
- (49) R. Fränkel, J. Kniczek, W. Ponikwar, H. Nöth, K. Polborn, W. P. Fehlhammer, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 312, 23.
- (50) R. Weiss, J. Seubert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1994**, 33, 891.
- (51) L. V. Bezgubenko, S. E. Pipko, A. D. Sinitsa, *R. J. Gen. Chem.* **2009**, 79, 911.
- (52) D. Li, F. Shi, J. Peng, S. Guo, Y. Deng, *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 3582.
- (53) A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 361.
- (54) D. Enders, K. Breuer, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, J.-P. Melder, K. Ebel, S. Brode, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1021.
- (55) H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, 7, 141.
- (56) K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, P42.
- (57) (a) F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3122; (b) D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 5606; (c) S. Díez-González, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3612.
- (58) R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5451.
- (59) C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, B. G. Teubner Verlag, **2005**.
- (60) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **1999**, 100, 39.
- (61) (a) X. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Olsen, K. Meyer, *Organometallics* **2004**, 23, 755; (b) X. Hu, Y. Tang, P. Gantzel, K. Meyer, *Organometallics* **2003**, 22, 612.
- (62) L. Cavallo, A. Correa, C. Costabile, H. Jacobsen, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 5407.
- (63) (a) A. M. Magill, K. J. Cavell, B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 8717; (b) T. L. Amyes, S. T. Diver, J. P. Richard, F. M. Rivas, K. Toth, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4366.
- (64) W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 2162.
- (65) (a) W. A. Herrmann, J. Schwarz, M. G. Gardiner, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 575, 80; (b) A. Ros, M. Alcarazo, J. Iglesias-Sigüenza, E. Díez, E. Álvarez, R. Fernández, J. M. Lassaletta, *Organometallics* **2008**, 27, 4555.
- (66) (a) D. Gnanamgari, A. Moores, E. Rajaseelan, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2007**, 26, 1226; (b) M. Poyatos, W. McNamara, C. Incarvito, E. Clot, E. Peris, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2008**, 27, 2128.
- (67) (a) E. Mas-Marzá, J. Mata, E. Peris, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3729; (b) A. Zanardi, R. Corberán, J. A. Mata, E. Peris, *Organometallics* **2008**, 27, 3570; (c) M. Viciano, M. Sanaú, E. Peris, *Organometallics* **2007**, 26, 6050.
- (68) (a) A. Zanardi, J. A. Mata, E. Peris, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14531; (b) A. Zanardi, J. A. Mata, E. Peris, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 13109.
- (69) S. De Sarkar, A. Studer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9266.
- (70) C. Burstein, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6205.
- (71) M. He, J. R. Struble, J. W. Bode, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8418.
- (72) P.-C. Chiang, J. Kaeobamrung, J. W. Bode, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 3520.
- (73) Y.-R. Zhang, L. He, X. Wu, P.-L. Shao, S. Ye, *Org. Lett.* **2008**, 10, 277.
- (74) H. Lv, X.-Y. Chen, L.-h. Sun, S. Ye, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 6973.
- (75) W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie: Zur Funktion chemischer Elemente in Lebensprozessen*, Teubner Verlag, **2005**.
- (76) D. Sellmann, J. Sutter, *Acc. Chem. Res.* **1997**, 30, 460.
- (77) S. G. Murray, F. R. Hartley, *Chem. Rev.* **1981**, 81, 365.
- (78) B. A. MacKay, M. D. Fryzuk, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 385.
- (79) (a) C. J. Pickett, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, 1, 601; (b) I. Dance, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, 1, 581.
- (80) B. E. Smith, R. R. Eady, *Eur. J. Biochem.* **1992**, 205, 1.
- (81) O. Einsle, F. A. Tezcan, S. L. A. Andrade, B. Schmid, M. Yoshida, J. B. Howard, D. C. Rees, *Science* **2002**, 297, 1696.

- (82) K. M. Lancaster, M. Roemelt, P. Ettenhuber, Y. Hu, M. W. Ribbe, F. Neese, U. Bergmann, S. DeBeer, *Science* **2011**, 334, 974.
- (83) (a) D. Sellmann, H. Kunstmann, F. Knoch, M. Moll, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 4183; (b) D. Sellmann, W. Soglowek, F. Knoch, M. Moll, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, 28, 1271; (c) D. Sellmann, B. Hadawi, F. Knoch, M. Moll, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 5963; (d) D. Sellmann, J. Sutter, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, 1, 587.
- (84) (a) D. Sellmann, B. Hautsch, A. Rösler, F. W. Heinemann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1505; (b) D. Sellmann, A. Hille, A. Rösler, F. W. Heinemann, M. Moll, G. Brehm, S. Schneider, M. Reiher, B. A. Hess, W. Bauer, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 819.
- (85) (a) H. Pellissier, *Chiral Sulfur Ligands: Asymmetric Catalysis*, The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, **2009**; (b) K. Hiroi, T. Sone, *Curr. Org. Synth.* **2008**, 5, 305.
- (86) (a) J. C. Bayón, C. Claver, A. M. Masdeu-Bultó, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 193–195, 73; (b) R. Dorta, *Chimia* **2011**, 65, 806.
- (87) (a) G. J. Dawson, C. G. Frost, C. J. Martin, J. M. J. Williams, S. J. Coote, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 7793; (b) C. G. Frost, J. M. Williams, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, 4, 1785.
- (88) (a) M. Dieguez, A. Orejon, A. M. Masdeu-Bulto, R. Echarrri, S. Castillon, C. Claver, A. Ruiz, *Dalton Trans.* **1997**, 4611; (b) M. Dieguez, A. Ruiz, C. Claver, M. M. Pereira, A. M. d'A. Rocha Gonsalves, *Dalton Trans.* **1998**, 3517.
- (89) D. Forster, *Mechanistic Pathways in the Catalytic Carbonylation of Methanol by Rhodium and Iridium Complexes*, Academic Press, **1979**.
- (90) G. J. Sunley, D. J. Watson, *Catal. Today* **2000**, 58, 293.
- (91) (a) M. J. Baker, M. F. Giles, A. G. Orpen, M. J. Taylor, R. J. Watt, *Chem. Commun.* **1995**, 197; (b) J. R. Dilworth, J. R. Miller, N. Wheatley, M. J. Baker, J. G. Sunley, *Chem. Commun.* **1995**, 1579.
- (92) (a) P. Kalck, R. Poilblanc, R.-P. Martin, A. Rovera, A. Gaset, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 195, C13; (b) H. Schumann, G. Cielusek, J. Pickardt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, 19, 70.
- (93) (a) M. Eisen, J. Blum, H. Schumann, B. Gorella, *J. Mol. Catal.* **1989**, 56, 329; (b) M. Eisen, P. Weitz, S. Shtelzer, J. Blum, H. Schumann, B. Gorella, F. H. Görlitz, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 188, 167.
- (94) (a) O. Kühn, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 592; (b) A. T. Normand, K. J. Cavell, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008, 2781; (c) A. John, P. Ghosh, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 7183.
- (95) (a) M. Bierenstiel, E. D. Cross, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 574; (b) D. Yuan, H. V. Huynh, *Molecules* **2012**, 17, 2491.
- (96) (a) C. Fliedel, P. Braunstein, *Organometallics* **2010**, 29, 5614; (b) C. Fliedel, A. Sabbatini, P. Braunstein, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 8820; (c) H. V. Huynh, C. H. Yeo, G. K. Tan, *Chem. Commun.* **2006**, 3833; (d) H. V. Huynh, D. Yuan, Y. Han, *Dalton Trans.* **2009**, 7262; (e) H. V. Huynh, C. H. Yeo, Y. X. Chew, *Organometallics* **2010**, 29, 1479.
- (97) (a) J. Iglesias-Sigüenza, A. Ros, E. Díez, A. Magriz, A. Vázquez, E. Álvarez, R. Fernández, J. M. Lassaletta, *Dalton Trans.* **2009**, 8485; (b) A. Ros, D. Monge, M. Alcarazo, E. Álvarez, J. M. Lassaletta, R. Fernández, *Organometallics* **2006**, 25, 6039; (c) S. J. Roseblade, A. Ros, D. Monge, M. Alcarazo, E. Álvarez, J. M. Lassaletta, R. Fernández, *Organometallics* **2007**, 26, 2570.
- (98) (a) D. Sellmann, W. Prectel, F. Knoch, M. Moll, *Organometallics* **1992**, 11, 2346; (b) D. Sellmann, W. Prectel, F. Knoch, M. Moll, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 538; (c) D. Sellmann, C. Allmann, F. Heinemann, F. Knoch, J. Sutter, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 541, 291.
- (99) D. Yuan, H. V. Huynh, *Organometallics* **2010**, 29, 6020.
- (100) D. Yuan, H. V. Huynh, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 11698.
- (101) J. A. Cabeza, I. del Río, M. G. Sánchez-Vega, M. Suárez, *Organometallics* **2006**, 25, 1831.
- (102) R. R. Eady, J. R. Postgate, *Nature* **1974**, 249, 805.
- (103) (a) BASF, *DE235421(C)*, **1912**; (b) J. M. Modak, *Resonance* **2002**, 7, 69.
- (104) R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2004.

- (105) U.S. Department of the Interior, *Mineral Commodity Summaries 2011: U.S. Geological Survey*, **2011**.
- (106) (a) A. D. Allen, C. V. Senoff, *Chem. Commun.* **1965**, 621; (b) G. J. Leigh, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 277.
- (107) (a) M. D. Fryzuk, S. A. Johnson, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200–202*, 379; (b) M. Hidai, Y. Mizobe, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1115.
- (108) M. Hidai, K. Tominari, Y. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 110.
- (109) D. W. Lee, W. C. Kaska, C. M. Jensen, *Organometallics* **1998**, *17*, 1.
- (110) W. J. Evans, T. A. Ulibarri, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6877.
- (111) D. V. Fomitchev, K. A. Bagley, P. Coppens, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 532.
- (112) T. Yamabe, K. Hori, T. Minato, K. Fukui, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2154.
- (113) R. A. Henderson, *Transition Met. Chem.* **1990**, *15*, 330.
- (114) P. Berno, S. Gambarotta, *Organometallics* **1995**, *14*, 2159.
- (115) M. D. Fryzuk, T. S. Haddad, S. J. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8185.
- (116) R. Duchateau, S. Gambarotta, N. Beydoun, C. Bensimon, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8986.
- (117) Y. Nishibayashi, S. Iwai, M. Hidai, *Science* **1998**, *279*, 540.
- (118) D. V. Yandulov, R. R. Schrock, *Science* **2003**, *301*, 76.
- (119) J. Chatt, J. R. Dilworth, R. L. Richards, *Chem. Rev.* **1978**, *78*, 589.
- (120) (a) K. Arashiba, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 120; (b) R. R. Schrock, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 95.
- (121) J. A. Pool, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Nature* **2004**, *427*, 527.
- (122) J. Chatt, G. A. Heath, R. L. Richards, *Chem. Commun.* **1972**, 1010.
- (123) M. Hidai, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *185–186*, 99.
- (124) (a) M. D. Fryzuk, S. A. Johnson, B. O. Patrick, A. Albinati, S. A. Mason, T. F. Koetzle, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3960; (b) D. J. Knobloch, D. Benito-Garagorri, W. H. Bernskoetter, I. Keresztes, E. Lobkovsky, H. Toomey, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14903.
- (125) L. Morello, J. B. Love, B. O. Patrick, M. D. Fryzuk, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9480.
- (126) W. H. Bernskoetter, A. V. Olmos, J. A. Pool, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10696.
- (127) (a) W. H. Bernskoetter, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2858; (b) D. J. Knobloch, H. E. Toomey, P. J. Chirik, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 4248.
- (128) D. J. Knobloch, E. Lobkovsky, P. J. Chirik, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 30.
- (129) J. Ballmann, A. Yeo, B. O. Patrick, M. D. Fryzuk, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *123*, 527.
- (130) (a) M. Bessel, Doktorarbeit: *Rationales Design von Katalysatoren für die Kupferkatalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2010**; (b) M. Bessel, F. Rominger, B. F. Straub, *Synthesis* **2010**, *2010*, 1459.
- (131) M. Storz, Diplomarbeit: *Theoretische Untersuchung zur homogenkatalytischen N₂-Aktivierung*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2009**.
- (132) I. Sircar, S. J. Haleen, S. E. Burke, H. Barth, *J. Med. Chem.* **1992**, *35*, 4442.
- (133) G. S. Poindexter, D. A. Owens, P. L. Dolan, E. Woo, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6257.
- (134) F. A. Abu-Shanab, S. M. Sherif, S. A. S. Mousa, *J. Heterocycl. Chem.* **2009**, *46*, 801.
- (135) J. Liu, J. Chen, J. Zhao, Y. Zhao, L. Li, H. Zhang, *Synthesis* **2003**, *2003*, 2661.
- (136) (a) A. Siegle, Bachelorarbeit: *1,2,4-Triazole: Synthesen und Derivatisierung*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2009**; (b) S. C. Holm, A. F. Siegle, C. Loos, F. Rominger, B. F. Straub, *Synthesis* **2010**, *2010*, 2278.
- (137) A. Akao, N. Nonoyama, N. Yasuda, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 5337.
- (138) P. J. Kocienski, *Protecting Groups*, Thieme, **2005**.
- (139) (a) T. Miyamoto, J. Matsumoto, K. Chiba, H. Egawa, K. Shibamori, A. Minamida, Y. Nishimura, H. Okada, M. Kataoka, *J. Med. Chem.* **1990**, *33*, 1645; (b) J. E. Baldwin, R. M.

- Adlington, N. P. Crouch, L. C. Mellor, N. Morgan, A. M. Smith, J. D. Sutherland, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 4089; (c) T. Yane, H. Shinmori, T. Takeuchi, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 4469.
- (140) (a) B. Blank, N. W. DiTullio, C. K. Miao, F. F. Owings, J. G. Gleason, S. T. Ross, C. E. Berkoff, H. L. Saunders, J. Delarge, C. L. Lapiere, *J. Med. Chem.* **1974**, *17*, 1065; (b) O. Nishimura, C. Kitada, M. Fujino, *Chem. Pharm. Bull.* **1978**, *26*, 1576; (c) S. Kimura, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6025.
- (141) K. J. Wildonger, R. W. Ratcliffe, *J. Antibiot.* **1993**, *46*, 1866.
- (142) W. W. Epstein, F. W. Sweat, *Chem. Rev.* **1967**, *67*, 247.
- (143) J. C. Y. Lin, R. T. W. Huang, C. S. Lee, A. Bhattacharyya, W. S. Hwang, I. J. B. Lin, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3561.
- (144) S. C. Holm, F. Rominger, B. F. Straub, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *719*, 54.
- (145) C. J. O'Brien, E. A. B. Kantchev, C. Valente, N. Hadei, G. A. Chass, A. Lough, A. C. Hopkinson, M. G. Organ, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4743.
- (146) (a) C. Dash, M. M. Shaikh, P. Ghosh, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 1608; (b) I. Ozdemir, Y. Gök, Ö. Özeroğlu, M. Kaloğlu, H. Doucet, C. Bruneau, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 1798.
- (147) W. W. N. O, A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics* **2009**, *28*, 6755.
- (148) (a) R. E. Douthwaite, D. Häüssinger, M. L. H. Green, P. J. Silcock, P. T. Gomes, A. M. Martins, A. A. Danopoulos, *Organometallics* **1999**, *18*, 4584; (b) R. E. Douthwaite, M. L. H. Green, P. J. Silcock, P. T. Gomes, *Organometallics* **2001**, *20*, 2611; (c) Z. Xi, X. Zhang, W. Chen, S. Fu, D. Wang, *Organometallics* **2007**, *26*, 6636; (d) P. L. Chiu, C.-L. Lai, C.-F. Chang, C.-H. Hu, H. M. Lee, *Organometallics* **2005**, *24*, 6169.
- (149) H. V. Huynh, J. H. H. Ho, T. C. Neo, L. L. Koh, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3854.
- (150) S. Strömberg, M. Svensson, K. Zetterberg, *Organometallics* **1997**, *16*, 3165.
- (151) P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563.
- (152) (a) A. A. Danopoulos, J. A. Wright, W. B. Motherwell, S. Ellwood, *Organometallics* **2004**, *23*, 4807; (b) A. A. Danopoulos, P. Braunstein, N. Stylianides, M. Wesolek, *Organometallics* **2011**, *30*, 6514; (c) D. S. McGuinness, V. C. Gibson, J. W. Steed, *Organometallics* **2004**, *23*, 6288; (d) S. R. Park, N. J. Findlay, J. Garnier, S. Zhou, M. D. Spicer, J. A. Murphy, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 10756; (e) R. E. Cowley, R. P. Bontchev, E. N. Duesler, J. M. Smith, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9771.
- (153) F. E. Hahn, T. Eiting, W. W. Seidel, T. Pape, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 2393.
- (154) R. Fränkel, U. Kernbach, M. Bakola-Christianopoulou, U. Plaia, M. Suter, W. Ponikwar, H. Nöth, C. Moinet, W. P. Fehlhammer, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 530.
- (155) Z. Xi, B. Liu, C. Lu, W. Chen, *Dalton Trans.* **2009**, 7008.
- (156) A. Häußermann, Doktorarbeit: *Synthese, Decarboxylierung, Umlagerung und Koordination von tridentaten Arylliganden*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2012**.
- (157) W. Zhang, Y. Lu, J. S. Moore, *Org. Synth.* **2007**, *84*, 163.
- (158) (a) A. J. Arduengo, H. V. R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530; (b) H. van Rensburg, R. P. Tooze, D. F. Foster, S. Otto, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1963.
- (159) G. D. Frey, K. Öfele, H. G. Krist, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2622.
- (160) (a) F. Edelmann, P. Behrens, S. Behrens, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *310*, 333; (b) K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Herdtweck, T. Priermeier, P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *498*, 1.
- (161) J. W. Faller, C.-C. Chen, M. J. Mattina, A. Jakubowski, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *52*, 361.
- (162) V. Krishna Mohan Kandepi, J. Cardoso, B. Royo, *Catal. Lett.* **2010**, *136*, 222.
- (163) H. T. Dieck, H. Friedel, *J. Organometal. Chem.* **1968**, *14*, 375.
- (164) M. D. Curtis, O. Eisenstein, *Organometallics* **1984**, *3*, 887.

- (165) J. W. Faller, D. A. Haitko, R. D. Adams, D. F. Chodosh, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1654.
- (166) (a) J. C. Alonso, P. Neves, M. J. Pires da Silva, S. Quintal, P. D. Vaz, C. Silva, A. A. Valente, P. Ferreira, M. J. Calhorda, V. Félix, M. G. B. Drew, *Organometallics* **2007**, *26*, 5548; (b) J. R. Ascenso, C. G. de Azevedo, M. J. Calhorda, M. A. A. F. de C.T. Carrondo, P. Costa, A. R. Dias, M. G. B. Drew, V. Félix, A. M. Galvão, C. C. Romão, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *632*, 197.
- (167) K. Ogata, Y. Yamaguchi, T. Kashiwabara, T. Ito, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5701.
- (168) V. V. K. M. Kandepi, A. P. da Costa, E. Peris, B. Royo, *Organometallics* **2009**, *28*, 4544.
- (169) S. Díez-González, E. D. Stevens, N. M. Scott, J. L. Petersen, S. P. Nolan, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 158.
- (170) M. Raynal, C. S. J. Cazin, C. Vallee, H. Olivier-Bourbigou, P. Braunstein, *Dalton Trans.* **2009**, 3824.
- (171) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16*, 4467.
- (172) R. Chinchilla, C. Najera, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5084.
- (173) L. Xue, Z. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1692.
- (174) C. Gottardo, T. M. Kraft, M. S. Hossain, P. V. Zawada, H. M. Muchall, *Can. J. Chem.* **2008**, *86*, 410.
- (175) C. Glaser, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **1869**, *2*, 422.
- (176) V. P. W. Böhm, W. A. Herrmann, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, *2000*, 3679.
- (177) R. Chinchilla, C. Najera, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874.
- (178) (a) E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768; (b) G. C. Fortman, S. P. Nolan, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5151.
- (179) H. Doucet, J.-C. Hierso, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 834.
- (180) R. A. Batey, M. Shen, A. J. Lough, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1411.
- (181) A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1348.
- (182) J. Louie, J. F. Hartwig, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3609.
- (183) (a) J. P. Wolfe, S. Wagaw, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7215; (b) M. S. Driver, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7217.
- (184) (a) B. C. Hamann, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7369; (b) D. W. Old, J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9722.
- (185) S. Wagaw, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8451.
- (186) (a) J. F. Hartwig, *Palladium-Catalyzed Amination of Aryl Halides and Sulfonates in Modern Arene Chemistry*, Wiley-VCH, **2002**; (b) B. Schlummer, U. Scholz, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1599.
- (187) M. G. Organ, M. Abdel-Hadi, S. Avola, I. Dubovyk, N. Hadei, E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. Sayah, C. Valente, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2443.
- (188) (a) A. Muci, S. Buchwald, *Practical Palladium Catalysts for C-N and C-O Bond Formation, Cross-Coupling Reactions*, Springer, **2002**; (b) D. Prim, J.-M. Campagne, D. Joseph, B. Andrioletti, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 2041.
- (189) T. Kondo, T.-a. Mitsudo, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3205.
- (190) P. Metzner, A. Thuillier, *Sulfur Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, **1994**.
- (191) Y. Shi, Z. Cai, P. Guan, G. Pang, *Synlett* **2011**, *2011*, 2090.
- (192) (a) R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5518; (b) R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320; (c) H. A. Dieck, R. F. Heck, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1133.
- (193) T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 581.
- (194) (a) R. F. Heck, *Palladium-Catalyzed Vinylation of Organic Halides in Organic Reactions*, John Wiley & Sons, **1982**; (b) G. T. Crisp, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 427; (c) N. J. Whitcombe, K. K. Hii, S. E. Gibson, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 7449; (d) D. Mc Cartney, P. J. Guiry, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5122.

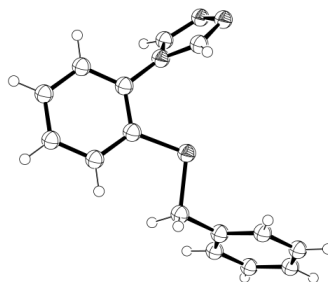
- (195) (a) A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *33*, 2379; (b) J. G. de Vries, *Can. J. Chem.* **2001**, *79*, 1086.
- (196) (a) W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Köcher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2371; (b) W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *557*, 93; (c) W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290.
- (197) (a) T. Jeffery, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 10113; (b) A. Papp, G. Galbács, Á. Molnár, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 7725.
- (198) (a) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Commun.* **1979**, 866; (b) N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Lett.* **1979**, *20*, 3437.
- (199) (a) N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457; (b) A. Suzuki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 147.
- (200) J. K. Stille, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, *25*, 508.
- (201) J. H. Kirchhoff, M. R. Netherton, I. D. Hills, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13662.
- (202) S. Kotha, K. Lahiri, D. Kashinath, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 9633.
- (203) (a) A. Balog, D. Meng, T. Kamenecka, P. Bertinato, D.-S. Su, E. J. Sorensen, S. J. Danishefsky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2801; (b) J. R. Vyvyan, E. A. Peterson, M. L. Stephan, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4947.
- (204) (a) T. E. Barder, S. D. Walker, J. R. Martinelli, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4685; (b) K. L. Billingsley, K. W. Anderson, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3484.
- (205) (a) G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3690; (b) N. Marion, O. Navarro, J. Mei, E. D. Stevens, N. M. Scott, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4101.
- (206) V. V. Grushin, H. Alper, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1047.
- (207) V. Percec, J.-Y. Bae, D. H. Hill, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1060.
- (208) S. Saito, M. Sakai, N. Miyaura, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2993.
- (209) A. F. Indolese, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3513.
- (210) (a) X.-H. Fan, L.-M. Yang, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 1467; (b) Y.-L. Zhao, Y. Li, S.-M. Li, Y.-G. Zhou, F.-Y. Sun, L.-X. Gao, F.-S. Han, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1543.
- (211) C. Torborg, M. Beller, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 3027.
- (212) M. Kumada, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 669.
- (213) (a) R. J. P. Corriu, J. P. Masse, *Chem. Commun.* **1972**, 144a; (b) K. Tamao, K. Sumitani, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4374.
- (214) K. Tamao, S. Kodama, I. Nakajima, M. Kumada, A. Minato, K. Suzuki, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 3347.
- (215) V. P. W. Böhm, T. Weskamp, C. W. K. Gstöttmayr, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1602.
- (216) R. D. McCullough, R. D. Lowe, *Chem. Commun.* **1992**, 70.
- (217) T. Banno, Y. Hayakawa, M. Umeno, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 288.
- (218) N. Yoshikai, H. Mashima, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17978.
- (219) K. Tamao, K. Sumitani, Y. Kiso, M. Zembayashi, A. Fujioka, S. Kodama, I. Nakajima, A. Minato, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 1958.
- (220) (a) Z. Xi, B. Liu, W. Chen, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3954; (b) A. Joshi-Pangu, C.-Y. Wang, M. R. Biscoe, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8478.
- (221) (a) E. K. van den Beuken, B. L. Feringa, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 12985; (b) J. M. Lee, Y. Na, H. Han, S. Chang, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 302.
- (222) (a) H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512; (b) G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176.

- (223) ORTEP-3 for Windows - a version of ORTEP-III with a Graphical User Interface (GUI):
L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, *30*, 565; www.ornl.gov/sci/ortep.
- (224) Persistence of Vision Raytracer (POV-Ray) Version 3.6; www.povray.org.

7. Anhang

7.1. Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

7.1.1. 4-(2-Benzylthiophenyl)-1,2,4-4H-triazol (5)

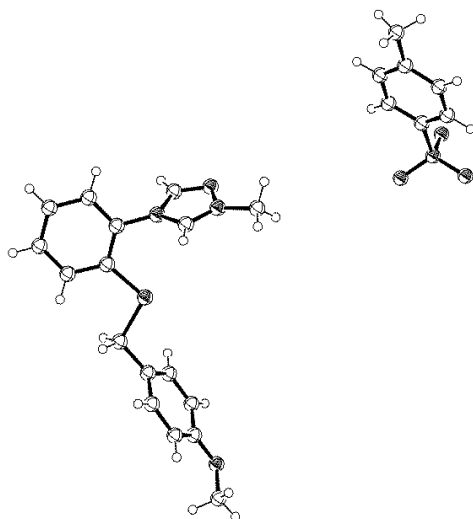


Chemie : Stefanie Holm (AK Straub)
 Probe : SH167
 Dateinamen : sho2.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker Smart CCD
 CCDC : 775623

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für sho2

Strukturkennzeichen	sho2	
Summenformel	C ₁₅ H ₁₃ N ₃ S	
Molmasse	267.34	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 5.8631(1) Å	α = 90 °
	b = 13.6531(2) Å	β = 99.568(1) °
	c = 16.7580(3) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	1322.81(4) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.342 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.233 mm ⁻¹	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.28 x 0.16 x 0.12 mm ³	
Kristallfarbe	colorless	
Gemessener Theta-Bereich	1.93 bis 27.48 °	
Indexgrenzen	-7 ≤ h ≤ 7, -17 ≤ k ≤ 17, -21 ≤ l ≤ 21	
Gemessene Reflexe	13472	
Unabhängige Reflexe	3040 (R(int) = 0.0572)	
Beobachtete Reflexe	2276 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.97 and 0.94	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	3040 / 0 / 172	
Goodness-of-fit an F ²	1.01	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.038, wR2 = 0.082	
Max/min Restelektronendichte	0.19 und -0.28 eÅ ⁻³	

7.1.2. 4-[2-(4-Methoxybenzylthio)phenyl]-1-methyl-1,2,4-4H-triazol-1-iumtosylat (14b)

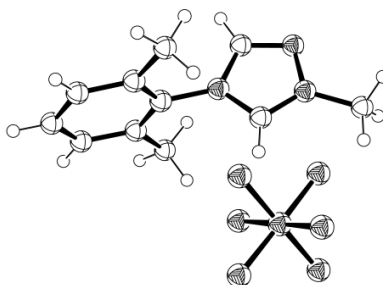


Chemie : Steffi Holm (AK Straub)
 Probe : SH228
 Dateinamen : sho4.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker Smart CCD
 CCDC : 883075

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für sho4

Strukturkennzeichen	sho4	
Summenformel	C ₂₄ H ₂₅ N ₃ O ₄ S ₂	
Molmasse	483.59	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 10.2962(4) Å	$\alpha = 76.660(1)^\circ$
	b = 10.7038(4) Å	$\beta = 84.295(1)^\circ$
	c = 11.2953(4) Å	$\gamma = 89.815(1)^\circ$
Zellvolumen	1205.00(8) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.333 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.256 mm ⁻¹	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.36 x 0.08 x 0.08 mm ³	
Kristallfarbe	yellowish	
Gemessener Theta-Bereich	1.86 bis 25.02 °	
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -13 ≤ l ≤ 13	
Gemessene Reflexe	10295	
Unabhängige Reflexe	4262 (R(int) = 0.0310)	
Beobachtete Reflexe	3136 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.98 and 0.91	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	4262 / 0 / 300	
Goodness-of-fit an F ²	1.02	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.038, wR2 = 0.084	
Max/min Restelektronendichte	0.27 und -0.35 eÅ ⁻³	

7.1.3. 4-(2,6-Dimethylphenyl)-1-methyl-1,2,4-H-triazol-1-iumhexafluorophosphat (15b)

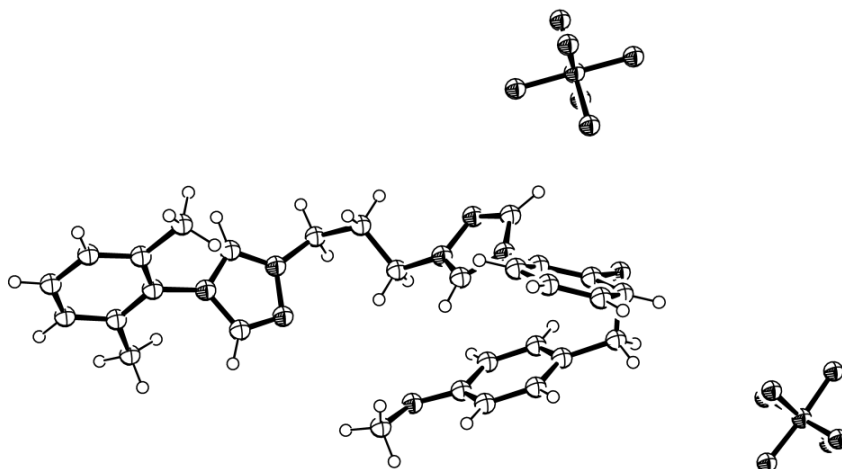


Chemie : Steffi Holm (AK Straub)
 Probe : SH259
 Dateinamen : sho9.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für sho9

Strukturkennzeichen	sho9	
Summenformel	C ₁₁ H ₁₄ F ₆ N ₃ P	
Molmasse	333.22	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbca	
Z	16	
Gitterkonstanten	a = 8.1817(11) Å	α = 90 °
	b = 20.220(3) Å	β = 90 °
	c = 34.791(4) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	5755.5(13) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.538 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.254 mm ⁻¹	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.29 x 0.19 x 0.14 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	2.01 bis 25.09 °	
Indexgrenzen	-9 ≤ h ≤ 9, -24 ≤ k ≤ 24, -41 ≤ l ≤ 41	
Gemessene Reflexe	44752	
Unabhängige Reflexe	5091 (R(int) = 0.0403)	
Beobachtete Reflexe	4219 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.97 and 0.93	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	5091 / 378 / 408	
Goodness-of-fit an F ²	1.03	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.052, wR2 = 0.137	
Max/min Restelektronendichte	0.53 und -0.39 eÅ ⁻³	

7.1.4. 4-[2-(4-Methoxybenzylthio)phenyl]-1-[3-[4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-4H-triazol-1-ium-1-yl]propyl]-1,2,4-4H-triazol-1-iumbishaftafluorophosphat (18b)

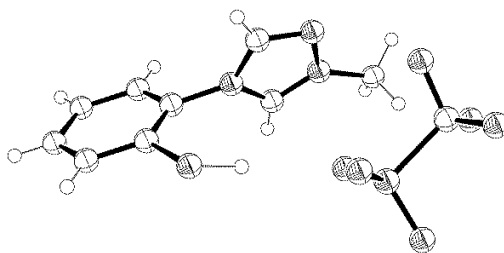


Chemie : Stefanie Holm (AK Straub)
 Probe : SH324
 Dateinamen : sho12.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX II Quazar

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für sho12

Strukturkennzeichen	sho12	
Summenformel	C ₃₀ H ₃₄ Cl ₂ F ₁₂ N ₆ OP ₂ S	
Molmasse	887.53	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 17.6005(3) Å	α = 90 °
	b = 15.8162(3) Å	β = 106.045(1) °
	c = 13.8874(2) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	3715.28(11) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.587 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.414 mm ⁻¹	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.24 x 0.21 x 0.07 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.20 bis 30.51 °	
Indexgrenzen	-25 ≤ h ≤ 25, -22 ≤ k ≤ 21, -19 ≤ l ≤ 19	
Gemessene Reflexe	59291	
Unabhängige Reflexe	11326 (R(int) = 0.0410)	
Beobachtete Reflexe	8347 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.97 and 0.91	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	11326 / 861 / 554	
Goodness-of-fit an F ²	1.03	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.066, wR2 = 0.195	
Max/min Restelektronendichte	1.35 und -1.40 eÅ ⁻³	

7.1.5. 4-(2-Thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-4H-triazol-1-iumtriflat (22)

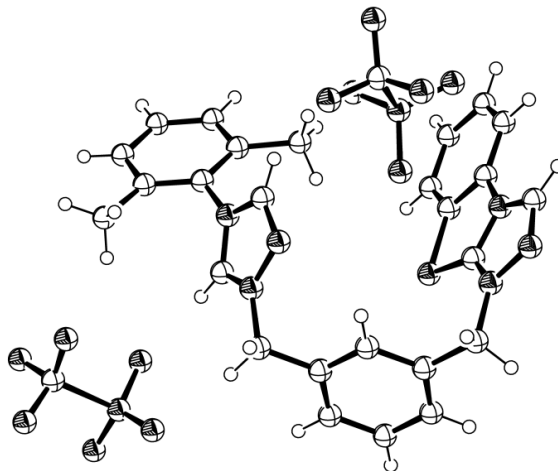


Chemie : Stefanie Holm (AK Straub)
 Probe : SH230
 Dateinamen : sho3.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX
 CCDC : 883074

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für sho3

Strukturkennzeichen	sho3	
Summenformel	$C_{10}H_{10}F_3N_3O_3S_2$	
Molmasse	341.33	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 9.2977(15) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 8.0514(13) Å	$\beta = 100.806(4)^\circ$
	c = 19.682(3) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	1447.3(4) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.567 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.413 mm ⁻¹	
Kristallform	plate	
Kristallgröße	0.31 x 0.21 x 0.03 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	2.11 bis 23.27 °	
Indexgrenzen	-10 ≤ h ≤ 10, -8 ≤ k ≤ 8, -21 ≤ l ≤ 21	
Gemessene Reflexe	9683	
Unabhängige Reflexe	2084 (R(int) = 0.0514)	
Beobachtete Reflexe	1632 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 and 0.88	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restriants/Parameter	2084 / 106 / 218	
Goodness-of-fit an F ²	1.09	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.054, wR2 = 0.126	
Max/min Restelektronendichte	0.36 und -0.25 eÅ ⁻³	

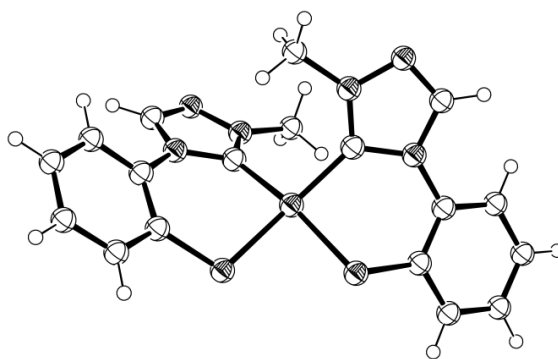
7.1.6. *1,1'-[1,3-Phenylendi(methylen)]-(1,2,4-triazol-1-ium[2,1-b]benzothiazol)-[4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-4H-triazol-1-ium]bistriflat (28)*



Chemie : Steffi Holm (AK Straub)
 Probe : SH313
 Dateinamen : sho11.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX II Quazar

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für sho11

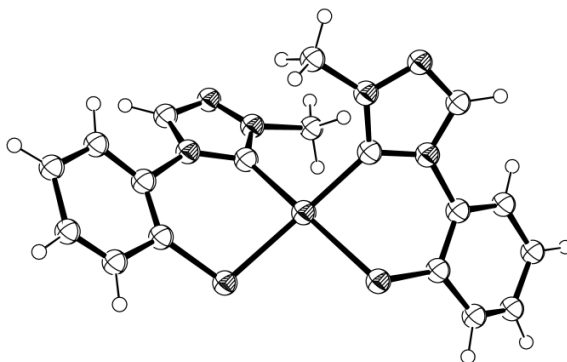
Strukturkennzeichen	sho11	
Summenformel	C ₂₈ H ₂₄ F ₆ N ₆ O ₆ PS ₃	
Molmasse	781.68	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 9.8719(12) Å	$\alpha = 91.690(5)^\circ$
	b = 12.4986(14) Å	$\beta = 104.044(5)^\circ$
	c = 13.3487(17) Å	$\gamma = 101.925(4)^\circ$
Zellvolumen	1557.8(3) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.666 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.381 mm ⁻¹	
Kristallform	platte	
Kristallgröße	0.25 x 0.14 x 0.04 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	2.18 bis 23.53 °	
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 11, -14 ≤ k ≤ 14, -14 ≤ l ≤ 14	
Gemessene Reflexe	18031	
Unabhängige Reflexe	4601 (R(int) = 0.0813)	
Beobachtete Reflexe	3058 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.98 and 0.91	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	4601 / 528 / 572	
Goodness-of-fit on F ²	1.03	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.059, wR2 = 0.135	
Max/min Restelektronendichte	0.26 und -0.31 eÅ ⁻³	

7.1.7. *cis*-Bis[4-(2-thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-H-triazolylden]nickel(II) (*cis*-34)

Chemie : Stefanie Holm (AK Straub)
 Probe : SH397
 Dateinamen : sho18.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX-II CCD
 CCDC : 883081

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für sho18

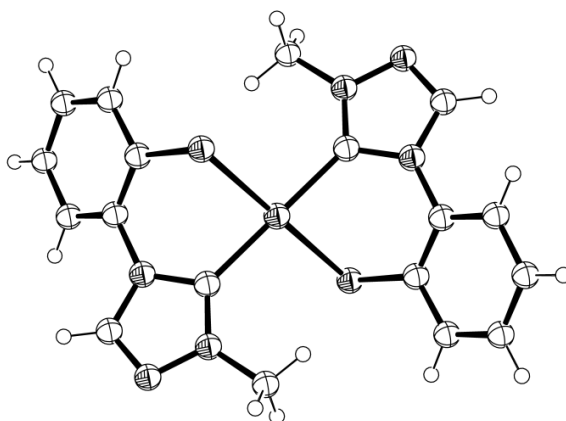
Strukturkennzeichen	sho18	
Summenformel	C ₁₈ H ₁₆ N ₆ NiS ₂	
Molmasse	439.20	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pca2 ₁	
Z	8	
Gitterkonstanten	a = 14.5248(11) Å	α = 90 °
	b = 17.8941(13) Å	β = 90 °
	c = 14.1607(10) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	3680.5(5) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.585 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	1.297 mm ⁻¹	
Kristallform	needle	
Kristallgröße	0.19 x 0.04 x 0.04 mm ³	
Kristallfarbe	yellow	
Gemessener Theta-Bereich	1.81 bis 25.03 °	
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 16, -21 ≤ k ≤ 12, -16 ≤ l ≤ 16	
Gemessene Reflexe	11635	
Unabhängige Reflexe	6111 (R(int) = 0.0546)	
Beobachtete Reflexe	4463 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.95 and 0.79	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restriants/Parameter	6111 / 1 / 492	
Goodness-of-fit on F ²	0.98	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.049, wR2 = 0.082	
Flack-Parameter	0.638(17)	
Max/min Restelektronendichte	0.39 und -0.40 eÅ ⁻³	

7.1.8. *cis*-Bis[4-(2-thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-4H-triazolylden]palladium(II) (*cis*-32)

Chemie : Steffi Holm (AK Straub)
 Probe : SH245
 Dateinamen : sho6.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX
 CCDC : 883077

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für sho6

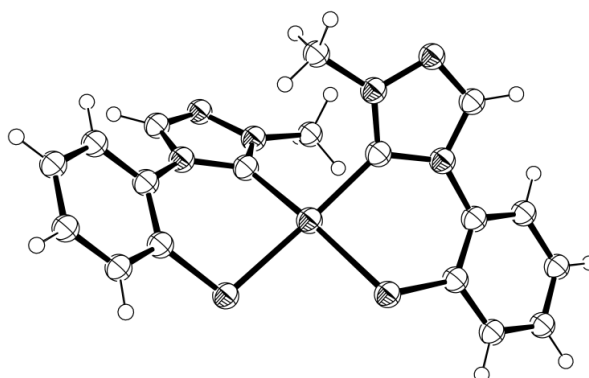
Strukturkennzeichen	sho6	
Summenformel	C ₁₈ H ₁₆ N ₆ PdS ₂	
Molmasse	486.89	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pca2 ₁	
Z	8	
Gitterkonstanten	a = 14.583(4) Å	α = 90 °
	b = 18.187(5) Å	β = 90 °
	c = 14.203(4) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	3766.8(18) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.717 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	1.223 mm ⁻¹	
Kristallform	platte	
Kristallgröße	0.18 x 0.13 x 0.01 mm ³	
Kristallfarbe	yellowish	
Gemessener Theta-Bereich	2.24 bis 20.81 °	
Indexgrenzen	-14 ≤ h ≤ 14, -18 ≤ k ≤ 18, -14 ≤ l ≤ 14	
Gemessene Reflexe	18457	
Unabhängige Reflexe	3907 (R(int) = 0.1258)	
Beobachtete Reflexe	3537 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 and 0.81	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	3907 / 101 / 247	
Goodness-of-fit an F ²	1.10	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.102, wR2 = 0.236	
Flack-Parameter	0.12(11)	
Max/min Restelektronendichte	1.37 und -3.23 eÅ ⁻³	

7.1.9. *trans*-Bis[4-(2-thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-*H*-triazolyliden]palladium(II) (*trans*-32)

Chemie : Steffi Holm (AK Straub)
 Probe : SH245c
 Dateinamen : sho5.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX
 CCDC : 883076

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für sho5

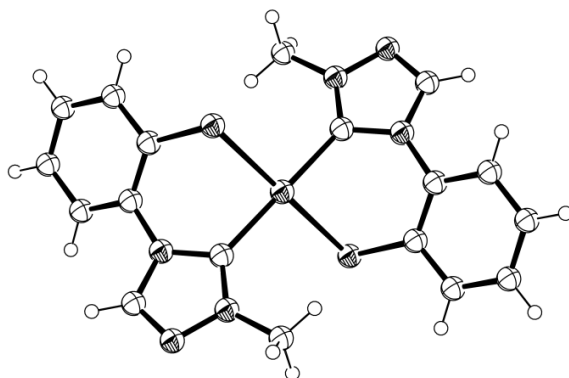
Strukturkennzeichen	sho5	
Summenformel	C ₁₈ H ₁₆ N ₆ PdS ₂	
Molmasse	486.89	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 8.7938(13) Å	$\alpha = 111.648(3)^\circ$
	b = 10.5768(16) Å	$\beta = 110.363(3)^\circ$
	c = 11.8160(18) Å	$\gamma = 96.699(3)^\circ$
Zellvolumen	919.0(2) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.759 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	1.253 mm ⁻¹	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.26 x 0.20 x 0.18 mm ³	
Kristallfarbe	yellow	
Gemessener Theta-Bereich	2.05 bis 28.31 °	
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 14, -15 ≤ l ≤ 15	
Gemessene Reflexe	9696	
Unabhängige Reflexe	4497 (R(int) = 0.0186)	
Beobachtete Reflexe	4273 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.81 and 0.74	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	4497 / 0 / 249	
Goodness-of-fit on F ²	1.07	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.022, wR2 = 0.059	
Max/min Restelektronendichte	0.32 und -0.79 eÅ ⁻³	

7.1.10. *cis-Bis[4-(2-thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-H-triazolylden]platin(II) (cis-33)*

Chemie : Stefanie Holm (AK Straub)
 Probe : SH388
 Dateinamen : sho15.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX-II CCD
 CCDC : 883079

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für sho15

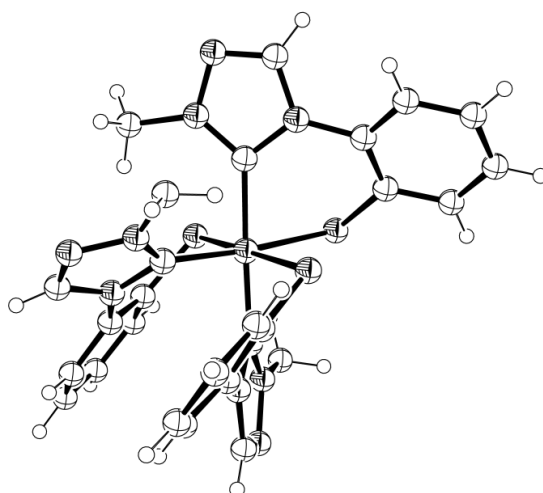
Strukturkennzeichen	sho15	
Summenformel	C ₁₈ H ₁₆ N ₆ PtS ₂	
Molmasse	575.58	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pca2 ₁	
Z	8	
Gitterkonstanten	a = 14.6108(8) Å	α = 90 °
	b = 18.2674(10) Å	β = 90 °
	c = 14.1943(8) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	3788.5(4) Å ³	
Dichte (berechnet)	2.018 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	7.644 mm ⁻¹	
Kristallform	plate	
Kristallgröße	0.18 x 0.08 x 0.02 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.11 bis 30.57 °	
Indexgrenzen	-20 ≤ h ≤ 20, -25 ≤ k ≤ 26, -20 ≤ l ≤ 20	
Gemessene Reflexe	49552	
Unabhängige Reflexe	11566 (R(int) = 0.0602)	
Beobachtete Reflexe	9282 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.86 and 0.34	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	11566 / 1 / 491	
Goodness-of-fit on F ²	0.97	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.031, wR2 = 0.055	
Flack-Parameter	-0.009(5)	
Max/min Restelektronendichte	0.71 und -0.91 eÅ ⁻³	

7.1.11. *trans*-Bis[4-(2-thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-4H-triazolylden]platin(II) (*trans*-33)

Chemie : Stefanie Holm (AK Straub)
 Probe : SH388
 Dateinamen : sho16.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX
 CCDC : 883080

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für sho16

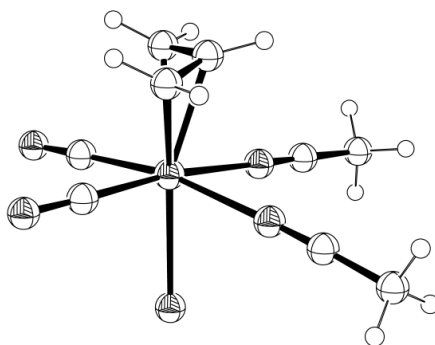
Strukturkennzeichen	sho16	
Summenformel	$C_{18}H_{16}N_6PtS_2$	
Molmasse	575.58	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 8.7964(8) Å	$\alpha = 111.696(2)^\circ$
	b = 10.6128(9) Å	$\beta = 110.378(2)^\circ$
	c = 11.8642(10) Å	$\gamma = 96.693(2)^\circ$
Zellvolumen	925.67(14) Å ³	
Dichte (berechnet)	2.065 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	7.821 mm ⁻¹	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.23 x 0.22 x 0.10 mm ³	
Kristallfarbe	light	
Gemessener Theta-Bereich	2.04 bis 27.54 °	
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -15 ≤ l ≤ 15	
Gemessene Reflexe	9326	
Unabhängige Reflexe	4231 (R(int) = 0.0178)	
Beobachtete Reflexe	3710 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.51 and 0.27	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	4231 / 0 / 249	
Goodness-of-fit an F ²	1.12	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.018, wR2 = 0.049	
Max/min Restelektronendichte	0.42 und -1.83 eÅ ⁻³	

7.1.12. *mer-Tris[4-(2-thiophenyl)-1-methyl-1,2,4-4H-triazolyden]cobalt(III)* (35)

Chemie : Stefanie Holm (AK Straub)
 Probe : SH382
 Dateinamen : sho14.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX-II CCD
 CCDC : 883078

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für sho14

Strukturkennzeichen	sho14	
Summenformel	$C_{29}H_{27}CoN_{10}S_3$	
Molmasse	670.72	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Z	4	
Gitterkonstanten	$a = 11.3727(19)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.1235(18)$ Å	$\beta = 102.055(2)^\circ$
	$c = 23.859(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$2951.7(8)$ Å ³	
Dichte (berechnet)	1.509 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.834 mm ⁻¹	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.20 x 0.09 x 0.07 mm ³	
Kristallfarbe	red	
Gemessener Theta-Bereich	1.75 bis 29.58 °	
Indexgrenzen	$-15 \leq h \leq 15, -15 \leq k \leq 15, -32 \leq l \leq 32$	
Gemessene Reflexe	47230	
Unabhängige Reflexe	8200 (R(int) = 0.0658)	
Beobachtete Reflexe	6186 (I > 2 σ (I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.94 and 0.85	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	8200 / 0 / 392	
Goodness-of-fit an F ²	1.05	
R-Werte (I > 2 σ (I))	R1 = 0.064, wR2 = 0.175	
Max/min Restelektronendichte	3.15 und -0.67 eÅ ⁻³	

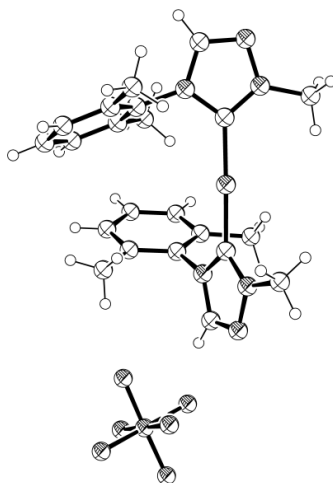
7.1.13. Bis(acetonitril)- η^3 -allyldicarbonylchloromolybdän(II)

Chemie : Steffi Holm (AK Straub)
 Probe : sh251
 Dateinamen : sho7.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker Smart CCD

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für sho7

Strukturkennzeichen	sho7	
Summenformel	$C_9H_{11}ClMoN_2O_2$	
Molmasse	310.59	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Z	8	
Gitterkonstanten	a = 10.4709(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 10.8414(1) Å	$\beta = 90.584(1)^\circ$
	c = 22.3475(4) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	2536.74(7) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.626 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	1.228 mm ⁻¹	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.26 x 0.22 x 0.12 mm ³	
Kristallfarbe	yellow	
Gemessener Theta-Bereich	0.91 bis 25.82 °	
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -27 ≤ l ≤ 27	
Gemessene Reflexe	21380	
Unabhängige Reflexe	4838 (R(int) = 0.0840)	
Beobachtete Reflexe	4001 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.87 and 0.74	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restriktions/Parameter	4838 / 297 / 276	
Goodness-of-fit an F ²	1.21	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.114, wR2 = 0.307	
Max/min Restelektronendichte	5.95 und -4.09 eÅ ⁻³	

7.1.14. Bis[4-(2,6-dimethylphenyl)-1-methyl-1,2,4-H-triazolylden]kupfer(I)hexafluorophosphat (37)

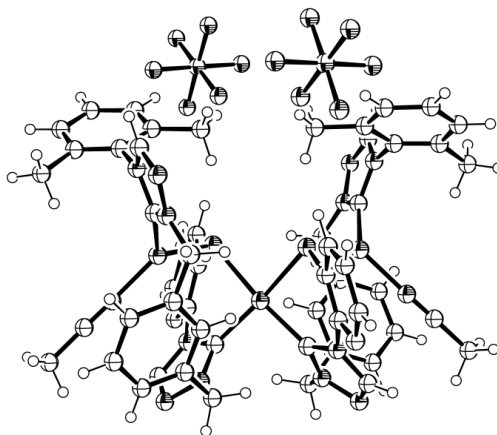


Chemie : Stefanie Holm (AK Straub)
 Probe : SH265
 Dateinamen : sho8.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für sho8

Strukturkennzeichen	sho8	
Summenformel	C ₂₂ H ₂₆ CuF ₆ N ₆ P	
Molmasse	583.00	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 11.2050(11) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 19.601(2) Å	$\beta = 103.307(2)^\circ$
	c = 12.0766(12) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	2581.1(4) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.500 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.974 mm ⁻¹	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.46 x 0.18 x 0.11 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	2.02 bis 28.31 °	
Indexgrenzen	-14 ≤ h ≤ 14, -26 ≤ k ≤ 26, -16 ≤ l ≤ 16	
Gemessene Reflexe	27017	
Unabhängige Reflexe	6417 (R(int) = 0.0252)	
Beobachtete Reflexe	5464 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.90 and 0.66	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	6417 / 331 / 348	
Goodness-of-fit an F ²	1.03	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.032, wR2 = 0.087	
Max/min Restelektronendichte	0.29 und -0.22 eÅ ⁻³	

7.1.15. *cis*-Bis[1,1'-[1,3-phenylendi(methylen)]-[4-(2,6-dimethylphenyl)-1,2,4-4H-triazolyliden]-[4-(2-thiophenyl)-1,2,4-4H-triazolyliden]]dikupfer(I)palladium(II)-bishaftfluorophosphat (41)



Chemie : Stefanie Holm (AK Straub)
 Probe : SH437
 Dateinamen : sho19.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für sho19

Strukturkennzeichen	sho19	
Summenformel	C ₅₆ H ₅₂ Cu ₂ F ₁₂ N ₁₄ P ₂ PdS ₂	
Molmasse	1508.66	
Temperatur	198(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Z	8	
Gitterkonstanten	a = 22.9642(17) Å	α = 90 °
	b = 22.8560(18) Å	β = 98.757(2) °
	c = 23.8791(19) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	12387.3(17) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.618 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	1.174 mm ⁻¹	
Kristallform	needle	
Kristallgröße	0.40 x 0.09 x 0.08 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.26 bis 25.15 °	
Indexgrenzen	-27 ≤ h ≤ 27, -27 ≤ k ≤ 27, -28 ≤ l ≤ 28	
Gemessene Reflexe	97291	
Unabhängige Reflexe	11060 (R(int) = 0.1499)	
Beobachtete Reflexe	7591 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.91 and 0.65	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	11060 / 882 / 873	
Goodness-of-fit an F ²	1.01	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.056, wR2 = 0.131	
Max/min Restelektronendichte	2.08 und -0.70 eÅ ⁻³	